

SEP 3 1916  
UNIV. OF MICH.

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Begründet von GERHARD KRÜBS.

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., PH. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, P. JANNASCH-Heidelberg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Lausanne, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, G. LUNGE-Zürich, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Tammann** und **Richard Lorenz**  
in Göttingen in Frankfurt a. M.

Mit 1 Tafel.



Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 5. Mai 1916. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—. Das Schlussheft jeden Bandes, dessen Bandzahl durch 3 teilbar ist, enthält ein alphabetisches Autoren- und Sach-Register für diesen und die beiden vorausgegangenen Bände.

# Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt)

	Seite
WILLIAM D. HARKINS und ERNEST D. WILSON, Wechselseitige elektromagnetische Masse und die Struktur des Atoms. Mit 1 Figur im Text. (10. November 1915.) . . . . .	1
WILLIAM D. HARKINS und ERNEST D. WILSON, Das Wasserstoff-Heliumsystem und die Struktur der komplexen Atome. (10. Nov. 1915.) . . . . .	20
ARNE WESTGREN, Bestimmungen der Kompressibilität disperser Systeme. Mit 3 Figuren im Text. (20. Dezember 1915.) . . . . .	39
PAUL NIGGLI, Gleichförmige Pressung, Streßpressung und Gesteinsmetamorphose. Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel. (18. Januar 1916.) . . . . .	64
MAX TRAUTZ, Homogenes Gleichgewicht und Additivität der inneren Atomwärmen ( $C_v - 3/2 R$ ) bei idealen Gasen. (10. Januar 1916.) . . . . .	79
L. HAHN und S. KYROPOULOS, Die Legierungen des Mangans mit Gold. Mit 2 Figuren im Text. (3. Januar 1916.) . . . . .	105
E. RAMANN, SEB. MÄRZ †, K. BIESENBERGER u. A. SPRENGEL, Über den Basenaustausch der Silikate.	
E. RAMANN und A. SPENGEL. I. Abhandlung. Austausch der Alkalien und des Ammons von wasserhaltigen Tonerde-Alkalisilikaten. (Permutiten.) Mit 3 Figuren im Text. (23. Januar 1916.) . . . . .	115

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

## Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten.

- FRITZ SOMMER, Die „angebliche“ Bedeutung der salpetrigen Säure bei der Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure durch Oxydation von Hydrazin. (9. März 1916.)
- D. BALAREFF, Über die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure. (22. März 1916.)
- J. ARVID HEDVALL, Über die Bestimmung der Dissoziationsdrucke mit Hilfe von Abkühlungs- und Erhitzungskurven, insbesondere über diese Bestimmung beim Kobaltoxydhydrid. (24. März 1916.)
- WILLIAM D. HARKINS und R. E. HALL, Das periodische System und die Eigenschaften der Elemente. (Dritte Arbeit über atomistische Struktur.) (27. März 1916.)
- ILSE MÜLLER, Über die Basicität der Unterphosphorsäure. (1. April 1916.)
- J. ARVID HEDVALL, Über die Bildung von Kobaltaluminat, Kobaltorthostannat und Rinmans Grün. (11. April 1916.)
- MAX TRAUTZ, Das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gleichgewichte in Gasen. Bestätigung der Additivität von  $C_v - 3/2 R$ . Neue Bestimmung der Integrationskonstanten und der Moleküldurchmesser. (15. April 1916.)
- A. GUTBIER, Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Ruthenium. (16. April 1916.)
- RICH. LORENZ und I. POSEN, Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 8. Bestimmung der Beweglichkeit einiger anorganischer Komplexionen. (20. April 1916.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.



# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Begründet von GERHARD KRÜSS.

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., PH. A. GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, P. JANNASCH-Heidelberg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, G. LUNGE-Zürich, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Tammann** und **Richard Lorenz**

in Göttingen

in Frankfurt a. M.

**Fünfundneunzigster Band.**

**Mit 71 Figuren im Text und 1 Tafel.**

---

Leipzig.

**Verlag von Leopold Voss.**

1916.

Zeitschrift

# anorganische und allgemeine Chemie



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1916.



## Inhalts-Verzeichnis.

### Original-Abhandlungen.

#### Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 5. Mai 1916.

	Seite
WILLIAM D. HARKINS und ERNEST D. WILSON, Wechselseitige elektromagnetische Masse und die Struktur des Atoms. Mit 1 Figur im Text. (10. November 1915.) . . . . .	1
WILLIAM D. HARKINS und ERNEST D. WILSON, Das Wasserstoff-Heliumsystem und die Struktur der komplexen Atome. (10. Nov. 1915.) . . . . .	20
ARNE WESTGREN, Bestimmungen der Kompressibilität disperser Systeme. Mit 3 Figuren im Text. (20. Dezember 1915.) . . . . .	39
PAUL NIGGLI, Gleichförmige Pressung, Streßpressung und Gesteinsmetamorphose. Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel. (18. Januar 1916.) . . . . .	64
MAX TRAUTZ, Homogenes Gleichgewicht und Additivität der inneren Atomwärmen ( $C_v - 3/2 R$ ) bei idealen Gasen. (10. Januar 1916.) . . . . .	79
L. HAHN und S. KYROPOULOS, Die Legierungen des Mangans mit Gold. Mit 2 Figuren im Text. (3. Januar 1916.) . . . . .	105
E. RAMANN, SEB. MÄRZ †, K. BIESENBERGER u. A. SPRENGEL, Über den Basenaustausch der Silikate.	
E. RAMANN und A. SPENGEL. I. Abhandlung. Austausch der Alkalien und des Ammons von wasserhaltigen Tonerde-Alkalisilikaten. (Permutiten.) Mit 3 Figuren im Text. (23. Januar 1916.) . . . . .	115

#### Heft 3.

Ausgegeben am 16. Mai 1916.

A. GUTBIER und C. FELLNER, Untersuchungen über Palladium. Nach Versuchen von C. FELLNER, J. KRÄUTER, F. FALCO, A. KRELL, FR. SCHULZ † und M. WOERNLE. Mit 20 Figuren im Text. (5. Februar 1916.) . . . . .	129
A. GUTBIER und C. FELLNER, Über eine neue Klasse von Palladiumverbindungen: Trichloro- und Tribromopalladoate. Mit 10 Figuren im Text. (5. Februar 1916.) . . . . .	169
A. GUTBIER, Über die Oxyde des Rutheniums. Nach Versuchen von G. A. LEUCHS und H. WIESSMANN. (9. Februar 1916.) . . . . .	177
F. MAWROW und C. NIKOLOW, Über neue Sulfide des Molybdäns. (19. Februar 1916.) . . . . .	188
G. BRUHNS, Über saure Oxalate der Erdalkalimetalle. (I.) (21. Jan. 1916.) . . . . .	194

#### Heft 4.

Ausgegeben am 25. Mai 1916.

	Seite
A. GUTBIER, Die Einwirkung von Sauerstoff auf Rhodium. Nach Versuchen von A. HÜTTLINGER und O. MAISCH. Mit 7 Figuren im Text. (9. Februar 1916) . . . . .	225
A. GUTBIER, Zur Kenntnis des Rhodiums. Nach Versuchen von A. HÜTTLINGER. Mit 4 Figuren im Text. (9. Februar 1916.) . . . . .	247
W. HERZ, Über die Regeln von GULDBERG und TROUTON-NERNST in homologen Reihen von Verbindungen. (6. März 1916.) . . . . .	253
F. MYLIUS und C. HÜTTNER, Platin und Leuchtgas. Mit 13 Figuren im Text. (1. März 1916.) . . . . .	257
K. FAJANS und J. FISCHLER, Über die Löslichkeit der Salze isotoper Elemente. (7. März 1916.) . . . . .	284
K. FAJANS und M. LEMBERT, Über eine Methode zur relativen Atomgewichtsbestimmung isotoper Elemente. Mit 5 Figuren im Text. (7. März 1916.) . . . . .	297
R. LORENZ und I. POSEN, Konstitutionsbestimmung von komplexen Salzen durch Überführung und Leitvermögen. (7. März 1916.) . . . . .	340

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 95.



## Wechselseitige elektromagnetische Masse und die Struktur des Atoms.

Von WILLIAM D. HARKINS und ERNEST D. WILSON.<sup>1</sup>

Mit 1 Figur im Text.

Die seit langer Zeit bestehende Auffassung, daß alle Materie aus einer Ursubstanz zusammengesetzt, und die verschiedenen Eigenschaften der Atome auf Unterschiede ihrer Struktur zurückzuführen seien, hat sich bis in die neuere Zeit nicht beweisen lassen. Jetzt, wo man bestimmt weiß, daß die Materie negative Elektronen und auch positive Elektrizität enthält, hat die alte Theorie eine experimentelle Grundlage bekommen.

Die Versuche von KAUFMANN und BUCHERER, die zeigten, daß die Masse negativer Elektronen elektromagnetisch ist, und die Untersuchungen von MOSELEY, die auf eine atomistische Struktur der positiven Elektrizität deuten, geben überdies Rechenschaft von der wichtigsten Eigenschaft des Atomes, seiner Masse. Die älteren Theorien über die Konstitution des Atoms, wie die von THOMSON, versagten gerade in diesem Punkt, denn sie konnten über die Masse des Atoms keinen Aufschluß geben. Die Theorie von RUTHERFORD ist diesem Einwand nicht ausgesetzt.

Während viele Mühe darauf verwendet wurde, gewisse physikalische Erscheinungen an der Materie, wie die Spektralbeziehungen, aufzuklären, hat man der gleich wichtigen Frage nach der Struktur der schwereren Atome und ihren Gewichten keine Aufmerksamkeit geschenkt. Bei den Eigenschaften dieser Elemente müssen wir nach Tatsachen suchen, die eine Ermittlung ihrer Struktur ermöglichen.

Leider wurden die ersten Gedanken zur Erklärung der wahrscheinlich zwischen den Atomgewichten bestehenden Beziehungen in einer solchen Form mitgeteilt und auf so außerordentlich ungenaue Werte der Atomgewichte begründet, daß sich ein tiefes Vorurteil gegen ähnliche Hypothesen verbreitete.

<sup>1</sup> Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.  
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 95.

Die erste wichtige Hypothese über die Beziehungen der Atomgewichte erschien in zwei anonymen Mitteilungen in den *Annals of Philosophy* von 1815 und 1816, also gerade vor 100 Jahren. Diese Abhandlungen sind bekanntlich von PROUT verfaßt, dessen Gedanken bei ihrem Erscheinen eine kräftige Stütze bei THOMSON fanden, der in England seinerzeit als Führer in chemischen Dingen galt. Viele Jahre später, von 1840 bis 1860, wurden PROUTS Gedanken von DUMAS sehr befürwortet, der zu dieser Zeit viele Atomgewichte neu bestimmte. Sehr viele andere Chemiker, zu denen auch GMELIN, ERDMANN und MARCHAND gehörten, haben PROUTS Auffassung gleichfalls vertreten. Andererseits bezeichnete sie STAS, der anfänglich DUMAS bei der Erneuerung von PROUTS Hypothese unterstützte, später als reine Einbildung, und BERZELIUS hatte jederzeit die Auffassung, daß die genauen Atomgewichte nur durch den Versuch bestimmt werden könnten.

Das Vorurteil, das vor wenigen Jahren gegen PROUTS Hypothese bestand, zeigt sich deutlich an folgenden Worten aus v. MEYERS „Geschichte der Chemie“, die im Jahre 1906 gedruckt wurden:

„In die Zeit, welche durch die ausgezeichneten Leistungen DAVYS und GAY-LUSSACS erleuchtet wurde, noch bevor das Gestirn von BERZELIUS zu vollstem Glanze gelangt war, fiel ein literarisch-chemisches Ereignis, das fast auf alle damaligen Chemiker einen tiefen Eindruck machte: die Aufstellung der PROUTSchen Hypothese. Diese gehört zu den Faktoren, die zu einer Entwertung der atomistischen Lehre in den Augen bedeutender Forscher nicht unwesentlich beigetragen haben. Wegen dieses Einflusses auf die Weiterentwicklung der Atomtheorie muß die genannte Hypothese hier erörtert werden, obwohl selten eine Idee, aus der sich wichtige theoretische Vorstellungen ergaben, so mangelhaft begründet worden ist, wie gerade jene Hypothese.“

PROUTS Untersuchung war nicht, wie in diesem Zitat angenommen ist, gänzlich „literarisch“; denn der Verfasser hatte eine große Zahl von Bestimmungen zur Benutzung bei seinen Rechnungen über das spezifische Gewicht der verschiedenen Elemente ausgeführt, deren Existenz in gasförmiger Form er annahm. Seine Versuche waren nach seinen eigenen Angaben etwas roh; aber er benutzte auch die genaueren Daten von GAY-LUSSAC, und seine Untersuchung stützte sich auf die Volumenbeziehungen der Gase, die der französische Forscher aufgefunden hatte.

Es ist schwierig, genau die Form anzugeben, in welcher der



numerische Teil von PROUTS Hypothese durch die modernen Atomgewichte ausgedrückt werden muß; der wesentliche Punkt ist, daß seine Atomgewichte, die jedoch mit den jetzt benutzten nicht vergleichbar sind, durch ganze Zahlen ausgedrückt wurden, wie die seiner Tabelle entnommenen zwei Spalten zeigen.

Tabelle 1.

PROUTS Tabelle der genauer bestimmten Atomgewichte.

Element	Spez. Gewicht	Atomgewicht (2 Vol. Wasserstoff = 1)	Element	Spez. Gewicht	Atomgewicht (2 Vol. Wasserstoff = 1)
H	1	1	Na	24	24
C	6	6	Fe	28	28
N	14	14	Zn	32	32
P	14	14	Zl	36	36
O	16	8	K	40	40
S	16	16	Ba	70	70
Ca	20	20	I	124	124

Die von PROUT mitgeteilten Atomgewichte stimmen bis auf wenige Einheiten bei den einwertigen Atomen und bei Stickstoff mit den modernen Werten überein; die Zahlen für die Atome mit höherer Valenz — Stickstoff ausgenommen — sind ungefähr die Hälfte der jetzt gebräuchlichen Werte. Da die von PROUT mitgeteilten Atomgewichte ganze Zahlen sind, so würde dies nach seinem System bedeuten, daß die Atomgewichte des jetzt geltenden Systems für die Atome von höherer Wertigkeit durch 2 teilbar sein sollten, was gleichbedeutend ist mit der Benutzung der Wasserstoffmolekel anstatt des Wasserstoffatoms als Einheit. Im Hinblick hierauf ist zu bemerken, daß seine Atomgewichte auf der Grundlage „2 Vol. Wasserstoff = 1“ berechnet sind.

Nach der Betrachtung der Zahlen scheint demnach PROUTS Hypothese nicht das zu fordern, was man allgemein annimmt. In bezug auf die Zusammensetzung seiner „komplexen Atome“ sei sie mit seinen eigenen Worten angeführt: „Wenn die mitgeteilte Ansicht richtig ist, so können wir fast das *πρώτη ὕλη* der Alten als verwirklicht durch den Wasserstoff annehmen, eine Ansicht, die durchaus nicht neu ist. Nehmen wir dies als richtig an, und setzen überdies voraus, daß die spezifischen Gewichte der Körper in gasförmigem Zustande die Zahl der Volumina darstellen, die zu einem kondensiert sind; oder mit anderen Worten, die Zahl der absoluten Gewichte eines einzelnen Volumens der Urmaterie, die sie enthalten, was außerordentlich wahrscheinlich ist, so müssen Multipla im Ge-

wicht auch Multipla im Volumen bedeuten, und umgekehrt; und die spezifischen Gewichte oder die absoluten Gewichte aller Körper im Gaszustand müssen Multipla des spezifischen Gewichts oder des absoluten Gewichts der Urmaterie sein, weil alle Körper im Gaszustande, die sich miteinander verbinden, sich nach ihren Volumina vereinigen.“

Wenn es auch richtig ist, daß PROUT seinerzeit, als er dies vorbrachte, noch keine wirkliche Begründung für seine Gedanken hatte, und wenn auch genauere Untersuchungen sein System — nur vom Standpunkt der Zahlen beurteilt — unzutreffend erscheinen lassen, so zeigen sie doch gleichzeitig die Tatsache, daß die Atomgewichte der leichteren Elemente — bezogen auf die Basis Wasserstoff — viel näher bei den ganzen Zahlen liegen, als nach rein zufälligem Verfahren der Verteilung möglich wäre. Die Abweichungen der leichteren Elemente sind gering, wie man aus der folgenden Tabelle sieht:

Element	At.-Gew. $H = 1$	Abweichung von der ganzen Zahl
He	3.97	0.03
Li	6.89	0.11
Be	9.03	0.03
B	10.91	0.09
C	11.91	0.09
N	13.90	0.10
O	15.88	0.12
F	18.85	0.15

Der Mittelwert dieser Abweichungen beträgt 0.09 Einheiten, während die theoretische Abweichung auf der Grundlage, daß die Werte für die Atomgewichte rein zufällig sind, 0.25 Einheiten beträgt. Benutzt man die ersten 17 Elemente, bei der Berechnung, so findet man als mittlere Abweichung 0.15 Einheiten, während das Ergebnis für 25 Elemente 0.21 ist. Die vollständigere Tabelle 2 enthält diese Abweichungen, die fast überall, mit Ausnahme von Magnesium, Silicium und Chlor, negativ sind. Der Ausschluß des Berylliums aus der Betrachtung ist darauf zurückzuführen, daß dessen Atomgewicht noch nicht hinreichend genau bekannt ist, und Neon wird nicht mitaufgenommen, weil seine positive Abweichung Aufklärung findet durch die Entdeckung von THOMSON u. ASTON, wonach Neon ein Gemisch zweier Isotopen mit den Gewichten 20 und 22 ist.



Tabelle 2.

Atom-Gew. H = 1	Abweichung von der ganzen Zahl	Prozentische Abweichung oder Packwirkung	Mögliche prozentische Abweichung	Atom-Gew. O = 16	Abweichung von der ganzen Zahl	Prozentische Abweichung von der ganzen Zahl	Wahrschein- licher Fehler in den Atom- gewichten
H <sup>1</sup> 1.000	—	—	—	1.0078	+ 0.0078	0.78	0.0002
He <sup>2</sup> 3.97	— 0.03	— 0.77	12.5	4.00	0.00	0.00	0.01
Li 6.89	— 0.11	— 1.62	7.1	6.94	— 0.06	— 0.86	0.01
Be 9.03	(+ 0.03)	—	5.5	9.1	+ 0.1	(+ 1.11)	0.05
B 10.91	— 0.09	— 0.77	4.5	11.0	0.00	0.00	0.05
C <sup>3</sup> 11.91	— 0.09	— 0.77	4.2	12.00	0.00	0.00	0.005
N 13.90	— 0.10	— 0.70	3.6	14.01	+ 0.01	+ 0.07	0.005
O 15.88	— 0.12	— 0.77	3.1	16.00	0.00	0.00	0.00
F 18.85	— 0.15	— 0.77	2.6	19.00	0.0	0.0	0.05
Ne <sup>3</sup> 19.85	—	—	—	20.0	—	—	—
Na <sup>4</sup> 22.82	— 0.18	— 0.77	2.2	23.00	0.00	0.00	0.01
Mg 24.13	+ 0.13	+ 0.55	2.15	24.32	+ 0.32	+ 1.33	0.03
Al 26.89	— 0.11	— 0.40	1.85	27.1	+ 0.10	+ 0.37	0.1
Si 28.08	+ 0.08	+ 0.31	1.78	28.3	+ 0.30	+ 1.07	0.1
P <sup>5</sup> 30.78	— 0.22	— 0.71	1.61	31.02	+ 0.02	+ 0.06	0.01
S <sup>3</sup> 31.82	— 0.18	— 0.56	1.56	32.07	+ 0.07	+ 0.22	0.01
Cl 35.19	+ 0.19	+ 0.54	1.43	35.46	+ 0.46	+ 1.31	0.01
Ar 39.57	— 0.43	— 1.07	1.25	39.88	— 0.12	— 0.30	0.02
K 38.80	— 0.20	— 0.52	1.28	39.10	+ 0.10	+ 0.25	0.01
Ca 39.76	— 0.24	— 0.60	1.25	40.07	+ 0.07	+ 0.17	0.03
Sc 43.76	— 0.24	— 0.55	1.14	44.1	+ 0.10	+ 0.23	0.2
Ti 47.73	— 0.27	— 0.57	1.04	48.1	+ 0.10	+ 0.21	0.1
V 50.61	— 0.39	— 0.77	0.98	51.0	0.0	0.0	0.1
Cr 51.60	— 0.40	— 0.77	0.96	52.0	0.0	0.0	0.05
Mn 54.50	— 0.50	— 0.90	0.90	54.93	— 0.07	— 0.13	0.05
Fe 55.41	— 0.59	— 1.06	0.89	55.84	— 0.16	— 0.29	0.03
Co 58.51	— 0.49	— 0.83	0.85	58.97	— 0.03	— 0.05	0.02

Prozentische Abweichung von 21 Elementen (unter Ausschluß von Be, Mg, Si, Cl) oder Packwirkung . . . . .	= 0.77 ‰
Mittlere Abweichung der Atomgewichte (H = 1) von ganzen Zahlen . . . . .	= 0.21 ‰
Theoretische Abweichung der Atomgewichte von ganzen Zahlen, wenn die Abweichungen ganz zufällig sind . . . . .	= 0.25 ‰
Mittlere Abweichung der Atomgewichte (H = 1) für 8 Elemente von He bis Na . . . . .	= 0.11 ‰
Mittlere Abweichung der Atomgewichte (O = 16) unter Ausschluß von Mg, Si, Cl . . . . .	= 0.05 ‰
Mittlere Abweichung der Atomgewichte (O = 16) für 8 Elemente von He bis Na . . . . .	= 0.02 ‰

<sup>1</sup> W. A. NOYES (*A Textbook of Chemistry*, S. 72) gibt an, daß das Atomgewicht für Wasserstoff, 1.0078, wahrscheinlich um weniger als 1:5000 fehlerhaft ist.

<sup>2</sup> HEUSE (*Verh. deutsch. phys. Ges.* 15 [1913], 518), erhielt die Zahl 4.002 bei 7 Versuchen.

<sup>3</sup> LEDUC (*Compt. rend.* 158 [1914], 864) gibt das Atomgewicht von Neon zu 20.15 an, bezogen auf H = 1.0075. Diese Zahl ist nicht benutzt worden wegen der Komplexität von Neon, wie im Text besprochen.

<sup>4</sup> RICHARDS, HOOVER (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 37 [1915], 95) bestimmten das Atomgewicht von Kohlenstoff zu 12.005 und von Natrium zu 22.995; sie geben (*Ebenda* 37, 108) das Atomgewicht von Schwefel zu 32.06 an.

<sup>5</sup> Das Atomgewicht von Phosphor ist nach neueren Bestimmungen von BAXTER (*Journ. Amer. Chem. Soc.* 33 [1912], 1657) zu 31.02 angenommen worden.

Nicht nur ist die Abweichung von den ganzen Zahlen negativ, sondern ihr numerischer Wert ist fast konstant, und zwar beträgt er im Mittel für die 21 Elemente 0.77%, während die 6 Elemente zwischen Bor und Natrium die Zahlen 0.77, 0.77, 0.70, 0.77, 0.77 und 0.77% zeigen. Die Abweichung ist demnach nicht periodisch, sondern eine konstante. Wenn man demnach eine Abänderung von PROUTS Hypothese zur Grundlage der Arbeit nimmt, so wird es wichtig, eine Erklärung für diese praktisch-konstante Abnahme des Gewichts zu erhalten, die bei der Bildung der komplexen Atome aus Wasserstoff aufgetreten sein muß. Die Ausnahmestellung von Magnesium, Silicium und Chlor scheint zu zeigen, daß ein Faktor, der Verwicklungen hineinbringt, vorhanden ist; aber die Entdeckung für die Ursache der Abweichung beim Neon, wo sie bedingt ist durch die Mischung zweier Isotopen von verschiedenem Atomgewicht, legt den Gedanken nahe, daß man möglicherweise auch für diese Ausnahmen Erklärungen finden wird. Um einen Ausdruck für diese Gewichtsabnahme zu haben, ist es zweckmäßig, sie als „Packwirkung“ zu bezeichnen, aus Gründen, die später klar werden.

Es schien früher Schwierigkeiten zu bieten, eine Erklärung dafür zu finden, daß die Atomgewichte — bezogen auf Sauerstoff — viel näher bei ganzen Zahlen liegen, als wenn man sie auf Wasserstoff bezieht. Erwägt man, daß die Elemente aus Wasserstoffatomen aufgebaut sind, und daß bei ihrer Bildung eine Abnahme der Masse um etwa 0.77% stattfindet, dann wird dieser Abweichung Rechnung getragen, wenn man Sauerstoff als Grundlage der Atomgewichte annimmt, und die Annäherung der Gewichte an die ganzen Zahlen hängt von der Konstanz der Packwirkung ab.

Bevor es zulässig ist, PROUTS Hypothese in irgendeiner Form anzunehmen, wird es demnach notwendig, drei Tatsachen zu erklären: Erstens, daß die Atomgewichte der leichteren Elemente sich ganzen Zahlen nähern; zweitens, daß die Abweichungen von ganzen Zahlen negativ sind; und drittens, daß die Abweichungen praktisch die gleiche Größe haben. Bevor wir irgendeine Erklärung hierfür beginnen, ist es von Interesse, die folgenden Bemerkungen MARIGNACS aus dem Jahre 1860 über diesen Gegenstand zu betrachten. „Wir können dann von PROUTS Hypothese dasselbe sagen, was man auch von den Gesetzen MARIOTTES und GAY-LUSSACS über die Änderungen der Gasvolumina sagen mußte. Diese Gesetze, die man lange Zeit als absolute betrachtete, erwiesen sich als ungenau, als man so feine Messungen ausführte, wie REGNAULT



und MAGNUS. Nichtsdestoweniger werden sie immer als Ausdruck von Naturgesetzen betrachtet werden, sowohl vom praktischen Standpunkt, — da sie in der Mehrzahl der Fälle die Volumenänderung der Gase mit hinreichend großer Genauigkeit zu berechnen gestatten, — oder sogar vom theoretischen Standpunkte, — da sie sehr wahrscheinlich das normale Gesetz der Volumenänderung darstellen, wenn man störende Einflüsse, die vielleicht später entdeckt werden, ausschaltet, und deren Wirkungen man möglicherweise zu berechnen lernen wird. Man kann glauben, daß es mit PROUTS Gesetz ebenso steht; wenn es nicht streng vom Versuch bestätigt wird, scheint es doch die Beziehungen zwischen den Atomgewichten einfacher Stoffe mit ausreichender Genauigkeit für die praktischen Rechnungen des Chemikers auszudrücken; vielleicht gibt es auch die normalen Beziehungen wieder, die zwischen diesen Gewichten bestehen müssen, wenn man einige störende Ursachen außer acht läßt, deren Erforschung den Scharfsinn und die Phantasie der Chemiker in Bewegung setzen sollte. Sollten wir nicht z. B. nach dem Grundsatz dieses Gesetzes, also unter Annahme der Einheit der Materie, die folgende Vermutung aussprechen dürfen, der ich übrigens weiter keine Wichtigkeit beilege, als daß sie zeigt, wie wir uns die Abweichungen zwischen den Versuchsergebnissen und den unmittelbaren Folgerungen aus diesem Grundsatz erklären können? Könnten wir nicht vermuten, daß die unbekannte, aber wahrscheinlich von den uns bekannten physikalischen und chemischen Agentien verschiedene Ursache, welche eine gewisse Gruppierung der einheitlichen Urmaterie bewirkt hat, so daß unsere einfachen chemischen Atome entstanden sind und jeder dieser Gruppen ein besonderer Charakter und besondere Eigenschaften aufgeprägt wurden, gleichzeitig auch imstande gewesen ist, einen Einfluß auszuüben auf die Art, nach welcher diese Atomgruppen dem Gesetz der allgemeinen Anziehung gehorchen, so daß das Gewicht eines jeden von ihnen nicht genau der Summe von Gewichten der Uratome gleich ist, die sie zusammensetzen?“

Die Grundlage zur Erklärung der erwähnten Abweichungen, die wir in dieser Abhandlung vorlegen, ist das, was man „Wechselseitige elektromagnetische Masse“ nennen kann; die Erklärung beruht auf der elektromagnetischen Auffassung der Masse.

Wenn die Masse, wie wir jetzt annehmen müssen, eine Funktion der Energie ist, so daß jede Änderung der Energie eines Körpers auch seine Masse beeinflusst, dann muß man zur Erklärung der

Abweichung oder des Massenverlustes bei den vorher betrachteten Fällen nach dem Mechanismus der Energieänderung des Wasserstoffatoms suchen, wenn sie sich zu komplexen Atomen vereinigen. Energieänderungen können entweder auf eine Änderung der kinetischen Energie des Systems oder seiner potentiellen Energie zurückgeführt werden. Es können zwar Geschwindigkeitsänderungen der verschiedenen Teilchen eintreten, wenn z. B. ein Heliumatom aus vier Wasserstoffatomen entsteht; es ist aber unwahrscheinlich, daß diese Änderung sehr groß sein sollte, da praktisch die ganze Masse sich in den „Kernen“ befindet, und weil nach allen neueren Theorien über die Struktur der Elemente angenommen wird, daß die negativen Elektronen sich mit hohen Geschwindigkeiten bewegen, während die Kerne entweder in bezug auf das Atom als Ganzes entweder als stationär oder wenigstens in verhältnismäßig schwacher Bewegung betrachtet werden.

In bezug auf die potentielle Energie ist seit einiger Zeit bekannt, daß die Gesamtenergie eines Systems geladener Teilchen nicht der Summe der Energien dieser Teile gleich ist, wenn sie so nahe beieinander sind, daß ihre Felder ineinander übergreifen. LORENTZ<sup>1</sup> berührt dieses Problem, löst es aber weder im Hinblick auf das Zeichen noch auf die Größe der Wirkung. Er gibt jedoch an, daß die gesamte Energie nicht durch Addition gefunden werden kann, wenn die Elektronen miteinander in Berührung gebracht würden. Die unten entwickelte Gleichung ist mit einer von NICHOLSON<sup>2</sup> abgeleiteten identisch, und zum ersten Male wurden beide ungefähr gleichzeitig veröffentlicht, wenngleich sie unabhängig voneinander gefunden sind. Ganz neuerdings beansprucht SILBERSTEIN<sup>3</sup>, einen Ausdruck für die wechselseitige Masse im Jahre 1910 gefunden zu haben; aber seine Gleichung hat einen andern Zahlenfaktor. Die Gleichungen, die die bei der folgenden Ableitung benutzten Größen definieren, können bei LORENTZ gefunden werden.

Es sei  $\mathbf{E}$  der elektrische Intensitätsvektor,  
 $\mathbf{H}$  der magnetische Intensitätsvektor,  
 $\mathbf{G}$  das elektromagnetische Moment,  
 $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  
 $u$  die Geschwindigkeit des Systems.

<sup>1</sup> H. A. LORENTZ, *Die Theorie der Elektronen*, 1909, S. 47 u. 48.

<sup>2</sup> *Proc. Lond. Phys. Soc.* **27** (1915), 217.

<sup>3</sup> *Phil. Mag.* 1915, 30. Sept.



Für das Feld, welches durch ein System von Ladungen bedingt ist, gilt

$$\mathbf{G} = \frac{[\mathbf{E} \mathbf{H}]}{c} = \frac{[\sum_i \mathbf{E}_i] [\sum_j \mathbf{H}_j]}{c} = \frac{\sum_i [\mathbf{E}_i \mathbf{H}_i]}{c} + \frac{\sum_{(i,j)} [\mathbf{E}_i \mathbf{H}_j]}{c},$$

wo die Summe  $\sum_{(i,j)}$  das Vektorenprodukt von jedem  $i$  mit jedem  $j$  ist. Die erste Summierung gibt den Wert von  $\mathbf{G}$ , der den Teilchen zukommen würde, wenn ihre Felder nicht ineinander übergriffen, und der zweite Ausdruck, der hier von Wichtigkeit ist, zeigt den Einfluß der aufeinander übergreifenden Felder. Dies soll das „wechselseitige elektromagnetische Moment“ genannt und als  $\bar{\mathbf{G}}$  bezeichnet werden. Für Punktladungen gilt

$$\mathbf{E}_1 = \frac{(1 - \mu^2) e_1}{4 \pi r^2 (1 - \mu^2 \sin^2 \Theta_1)^{3/2}}$$

im Punkt  $P(x y z)$ . Es sei

$$(1 - \mu^2 \sin^2 \Theta_1) = \beta_1^2 \quad \text{und} \quad (1 - \mu^2) = k^2.$$

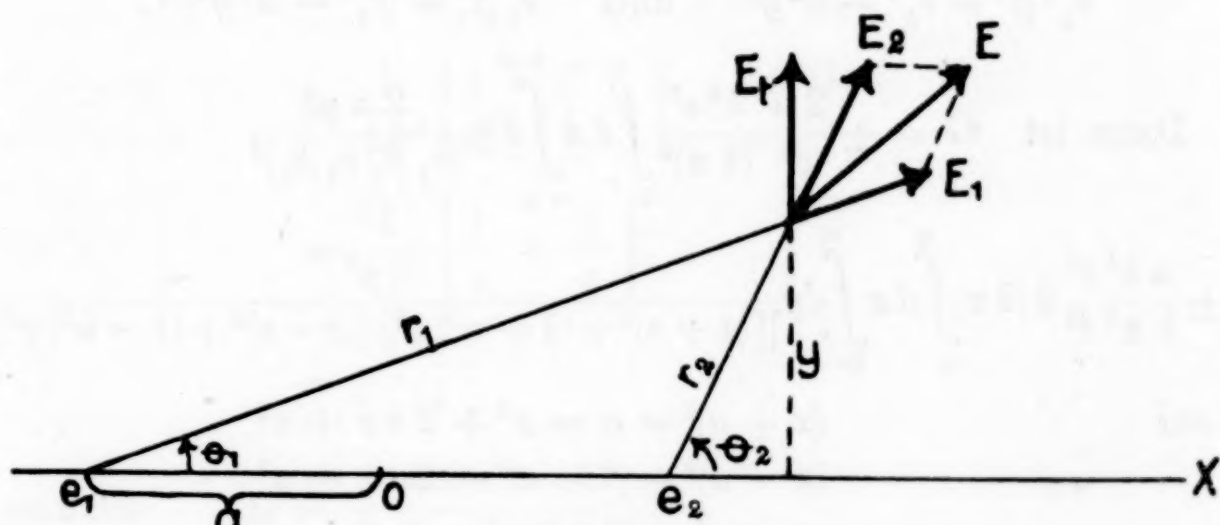


Fig. 1.

Die Transversalkomponente von  $\mathbf{E}$ , hervorgerufen durch die beiden Teilchen 1 und 2 ist

$$\mathbf{E}_t = \frac{k^2 e}{4 \pi} \left\{ \frac{\sin \Theta_1}{r_1^2 \beta_1^2} \pm \frac{\sin \Theta_2}{r_2^2 \beta_2^2} \right\};$$

hier ist das Teilchen positiv, wenn die Ladungen dasselbe Vorzeichen haben, und negativ, wenn sie das entgegengesetzte Vorzeichen besitzen. Da nur die Longitudinalkomponente des Vektors  $\mathbf{G}$  berechnet werden wird, so ist nur die Transversalkomponente von  $\mathbf{E}$  erforderlich.

$$\mathbf{H} = \frac{u}{c} \mathbf{E} \sin \Phi,$$



wo  $\Phi$  = Winkel zwischen  $\mathbf{E}$  und der Richtung von  $u$ . Wenn  $\mathbf{E}_t$  benutzt wird,  $\Phi = 90^\circ$ . Daher

$$\mathbf{H} = \frac{u}{c} (\mathbf{E}_1 \sin \Theta_1 \pm \mathbf{E}_2 \sin \Theta_2)$$

$$G_L = \frac{[\mathbf{E}_t \mathbf{H}]}{c} = \frac{u}{c} (\mathbf{E}_1 \sin \Theta_1 \pm \mathbf{E}_2 \sin \Theta_2)^2$$

und 
$$\bar{G} = \pm \frac{2u}{c^2} \int \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 \sin \Theta_1 \sin \Theta_2 d\tau$$

$$= \pm \frac{2u}{c^2} \frac{k^4 e^2}{(4\pi)^2} \int \frac{\sin \Theta_1 \sin \Theta_2}{r_1^2 r_2^2 \beta_1^2 \beta_2^2} d\tau$$

$$d\tau = 2\pi y dy dx$$

$$\sin \Theta_1 = \frac{y}{r_1} \quad r_1^2 = (a+x)^2 + y^2 \quad r_2^2 = (x-a)^2 + y^2$$

$$\beta_1^2 = 1 - u^2 \left( \frac{y}{r_1} \right)^2 = \frac{r_1^2 - u^2 y^2}{r_1^2}$$

$$r_1^2 \beta_1^2 = r_1^2 - u^2 y^2 \quad \text{und} \quad r_1 \beta_1 = (r_1^2 - u^2 y^2)^{1/2}.$$

Dann ist 
$$\bar{G} = \pm \frac{2u}{c^2} \frac{k^4 e^2}{(4\pi)^2} \int_0^\infty dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \frac{2\pi y^3}{(r_1 \beta_1 r_2 \beta_2)^3}$$

$$= \pm \frac{u k^4 e^2}{8\pi^2 c^2} 2(2\pi) \int_0^\infty dx \int_0^\infty dy \frac{y^3}{\{[(x+a)^2 + (1-u^2)y^2][(x-a)^2 + (1-u^2)y^2]\}^{3/2}}$$

Es sei

$$(x+a)^2 = \alpha = x^2 + 2ax + a^2$$

$$(x-a)^2 = \beta = x^2 - 2ax + a^2$$

$$\alpha - \beta = 4ax$$

$$y^2 = z \quad y^4 = z^2 \quad 4y^3 dy = 2z dz$$

Dann ist

$$\bar{G} = \pm \frac{u k^4 e^2}{2\pi c^2} \mathbf{J},$$

wo

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \int_0^\infty dx \int_0^\infty \frac{y^3 dy}{\{[\alpha + k^2 y^2][\beta + k^2 y^2]\}^{3/2}} = \frac{1}{2} \int_0^\infty dx \int_0^\infty \frac{z dz}{\{[\alpha + k^2 z][\beta + k^2 z]\}^{3/2}} \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty dx \int_0^\infty \frac{z dz}{[\alpha\beta + (\alpha + \beta)k^2 z + k^4 z^2]^{3/2}} \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty dx \left[ \frac{2(\alpha + \beta)k^2 z + 4\alpha\beta}{(\alpha - \beta)^2 k^4 \sqrt{\alpha\beta + (\alpha + \beta)kz + k^4 z^2}} \right]_0^\infty \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dx \left[ \frac{2(\alpha + \beta) k^2}{(\alpha - \beta)^2 k^4 k^2} - \frac{4\alpha\beta}{(\alpha - \beta)^2 k^4 \sqrt{\alpha\beta}} \right] \\
&= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dx \left[ \frac{2}{(\alpha - \beta)^2 k^4} \right] [\alpha + \beta - 2\sqrt{\alpha\beta}] \\
&= \frac{1}{k^4} \int_0^{\infty} \left( \frac{\sqrt{\alpha} - \sqrt{\beta}}{\alpha - \beta} \right)^2 dx + \frac{1}{k^4} \int_0^{\infty} \frac{dx}{(\sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta})^2}.
\end{aligned}$$

Wenn  $x < a$ ,  $\sqrt{\beta} = a - x$ , wenn  $x > a$ ,  $\sqrt{\beta} = x - a$ ,

also ist 
$$J = \frac{1}{k^4} \left[ \int_0^a \frac{dx}{[(x+a) + (x-a)]^2} + \int_a^{\infty} \frac{dx}{[(x+a) + (x-a)]^2} \right]$$

$$= \frac{1}{k^4} \left[ \int_0^a \frac{dx}{4a^2} + \int_a^{\infty} \frac{dx}{4x^2} \right]$$

$$= \frac{1}{4k^4} \left\{ \frac{1}{a^2} \left[ x \right]_0^a + \left[ -\frac{1}{x} \right]_a^{\infty} \right\}$$

$$= \frac{1}{4k^4} \left\{ \frac{1}{a} + \frac{1}{a} \right\}$$

$$= \frac{1}{2ak^4}$$

Demnach 
$$\overline{G} = \pm \frac{u k^4 e^2}{2\pi c^2} \frac{1}{2ak^4}$$

$$= \pm \frac{u e^2}{4ac^2\pi}$$

oder 
$$\overline{G} = \frac{\mu}{c^2} \frac{c_1 e_2}{4\pi a}.$$

Die Masse, welche durch diesen Wert von  $\overline{G}$  dargestellt wird, ist

$$\Delta m = \pm \frac{e^2}{4\pi c^2 a}$$

oder 
$$\Delta m = \frac{e_1 e_2}{4\pi a c^2} = \frac{e_1 e_2}{2\pi d c^2}^1$$

<sup>1</sup> Dies ist in HEAVISIDE-Einheiten ausgedrückt; in gewöhnlichen Einheiten ist  $\Delta m = \frac{2e^2}{c^2 d}$ .



wo  $d = 2a$  und  $d$  der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Elektronen.

Nun ist die Longitudinalmasse

$$m_1 = \frac{e}{6 \pi c^2 R},$$

wo  $R$  der Radius des Elektrons ist. Durch Teilung erhält man

$$\frac{\Delta m}{m_1} = \frac{3 R}{2 a} = \frac{3 R}{d}.$$

Wenn man diese Gleichung auf irgendeinen Fall anwendet, so muß man daran denken, daß im Rutherfordatom praktisch die ganze Masse im Kern vereinigt ist, und daß die Feldintensität des Kernes viel schneller abfällt als die der negativen Elektronen, so daß die Änderungen der Masse hauptsächlich bedingt sein würden durch die Wechselwirkung der Felder von entgegengesetzt geladenen Teilchen, und daß der Wert von  $R$ , welcher zu benutzen ist, der Radius des positiven Kernes oder Elektrons ist. Damit eine Massenabnahme von 1 % erfolgt, müssen die Teilchen auf einen Abstand des 300fachen Radius des Kernes kommen. Die Abnahme der Masse ergab sich zu 0.77 %. Diese Gleichung ist anwendbar, einerlei ob der Kern des Wasserstoffatoms ein positives Elektron ist, oder ob er zusammengesetzt ist. Es ist klar, daß die angeführte Gleichung nicht auf einen bestimmten Fall angewendet werden kann, denn wir kennen nicht die Struktur der komplexen Atome; aber ihre weitreichende Wichtigkeit bei allen Atomtheorien ist augenscheinlich.

Daß die Kerne der komplexen Atome außerordentlich kleine Abmessungen haben, geht aus einer Untersuchung von RUTHERFORD hervor, der aus der Zerstreuung von  $\alpha$ -Teilchen beim Durchgang durch ein Goldblatt als obere Grenze für den Radius des Kernes eines Goldatoms  $3,4 \times 10^{-12}$  cm berechnet hat. Die Masse dieses verhältnismäßig schweren Atomes ist — nach dieser Berechnung — praktisch ganz in diesem kleinen Raum konzentriert. Deswegen ist es berechtigt anzunehmen, daß die positiven und negativen Elektronen des Kernes so eng gepackt sind, daß hierdurch der Abnahme der Masse Rechnung getragen wird.

Die Tatsache, daß die Atomgewichte — bezogen auf Sauerstoff — viel näher bei ganzen Zahlen liegen, als wenn man sie auf Wasserstoff bezieht, ist früher in dieser Abhandlung als Packwirkung erklärt worden, also durch eine Änderung der Masse, welche bei der Bildung schwererer Atome aus Wasserstoffatomen stattfindet.

Das Mittel der Packwirkung für die betrachteten Elemente beträgt 0.77%. Dies ist auch der Wert dieser Wirkung für Sauerstoff, der zufällig als Grundlage bei der Bestimmung der Atomgewichte gewählt worden ist. Wenn die Zahl, die das Atomgewicht des Wasserstoffs darstellt — 1.0078 —, um diesen prozentischen Betrag vermindert wird, so ergibt sich 1.0000 als fundamentale Einheit bei Atomgewichtsbestimmungen. Die Atomgewichte der 25 Hauptelemente, welche in Tabelle 2 zusammengestellt sind, erweisen sich im ganzen sehr nahezu als Produkte dieser Einheit mit einer ganzen Zahl.

Während die numerische Einheit der Messung sich nicht ändert, erleidet die wirkliche Einheit der Masse — die Masse des Wasserstoffkernes — eine geringere Änderung von Atom zu Atom, und die Änderung bedingt die geringe Abweichung der Atomgewichte von den ganzen Zahlen.

Völlig entgegengesetzt dem hier angenommenen System würde die Vermutung sein, daß die Werte der Atomgewichte vollständig das Ergebnis eines Zufalls wären. Es möge auf dieser Grundlage die Wahrscheinlichkeit berechnet werden, daß die Atomgewichte so nahe bei ganzen Zahlen liegen, wie sie es in Wirklichkeit tun. Bei solchen Berechnungen wird Sauerstoff ausgelassen, da sein Atomgewicht als ganze Zahl festgelegt ist, und Wasserstoff wird nicht betrachtet, da sein Atom nur einen Wasserstoffkern enthält.

Zuerst berechneten wir die Wahrscheinlichkeit dafür, daß jedes der Atomgewichte so nahe bei einer ganzen Zahl liegt, wie wirklich der Fall ist. Zur Verwendung kamen die Zahlen von Tabelle 1. Die Möglichkeit, daß das Atomgewicht des Stickstoffs ganz zufällig von einer ganzen Zahl nur um 0.01 Einheiten abweichen sollte, wurde bestimmt durch Division der Einheit in die 200 Teile, entsprechend der angenommenen Genauigkeit von 0.005 (LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, Tabellen). Die größte mögliche Abweichung würde dann 100 Teile betragen, während die wirkliche Abweichung von 0.01 Einheiten 2 Teilen entspricht. Die Wahrscheinlichkeit ist dann  $\frac{1}{50}$ . Die Möglichkeit, daß irgendeine Anzahl unabhängiger Ereignisse gleichzeitig eintreten, ist das Produkt der einzelnen Wahrscheinlichkeiten ihres Eintreffens. Als Wahrscheinlichkeit berechnet man in dieser Weise  $2 \cdot 10^{-22}$  oder

2

10000 Billionen Billionen

Dies zeigt, daß praktisch keine Möglichkeit vorhanden ist, daß die Atomgewichte gänzlich das Ergebnis eines Zufalls sein können.



Eine andere Wahrscheinlichkeit, die für diese Frage von größerem Wert zu sein scheint, ist, daß die Summe der Abweichungen die tatsächlich gefundene Summe nicht überschreiten darf. Diese hat die Form, die als DE MOIVRES Problem bekannt ist, und das Verfahren wurde angewendet von LAPLACE<sup>1</sup> bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit, daß die Summe der Neigungen der 10 Planetenbahnen zur Ekliptik nicht größer ist, als der damals ermittelte Wert, 0.914187 des rechten Winkels. Das erhaltene Ergebnis war  $1.1 \cdot 10^{-7}$ .

Das Problem läßt sich in folgender Weise auffassen: Eine Urne enthalte  $n + 1$  Kugeln, die mit  $0, 1, 2, 3, \dots, n$  bezeichnet seien, eine Kugel wird gezogen und zurückgelegt: gesucht wird die Wahrscheinlichkeit, daß nach  $i$  Zügen die Summe der gezogenen Nummern  $s$  ist. Diese Wahrscheinlichkeit ist der Koeffizient von  $x^s$  in der Entwicklung von

$$\frac{1}{(n+1)^i} (1 - x^{n+1})^i (1 - x)^{-i},$$

oder die Wahrscheinlichkeit  $P$  ist:

$$P = \frac{1}{(n+1)^i} \left\{ \frac{i+s-1}{i-1} \frac{s}{s} - \frac{i}{1} \frac{i-1+s-n-1}{i-1} \frac{s-n-1}{s-n-1} + \frac{i(i-1)}{1 \cdot 2} \frac{i-1+s-2n-2}{i-1} \frac{s-2n-2}{s-2n-2} \dots \right\}$$

Bei den Atomgewichten liefert  $P$  die Wahrscheinlichkeit, daß die Summe der Abweichungen von ganzen Zahlen gleich  $s$  sein soll; dies ist aber nicht, was gewünscht wird. Vielmehr handelt es sich um die Wahrscheinlichkeit, daß die Summe der Fehler gleich oder kleiner als  $s$  sei, oder die Summation von  $P_s$  von 0 bis  $s$ . Nun ist

$$\sum_{s=0}^{s=s} \frac{i+s-1}{i-1} \frac{s}{s} = \frac{i+s}{i} \frac{s}{s};$$

demnach ist die gewünschte Wahrscheinlichkeit  $P'$ :

$$P' = \sum_{s=0}^{s=s} P_s = \frac{1}{(n+1)^i} \left\{ \frac{i+s}{i} \frac{s}{s} - \frac{i+s-n-1}{i} \frac{s-n-1}{s-n-1} + \frac{i(i-1)}{1 \cdot 2} \frac{i+s-2n-2}{i} \frac{s-2n-2}{s-2n-2} - \frac{i(i-1)(i-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} \frac{i+s-3n-3}{i} \frac{s-3n-3}{s-3n-3} \dots \right\}$$

Bei der Auflösung dieser Aufgabe sind alle die ersten 27 Elemente benutzt worden, mit Ausnahme von Wasserstoff und Sauerstoff, und diese mußten aus den angegebenen Gründen fortgelassen werden.

Die bei der Berechnung benutzten Atomgewichte sind folgende:

<sup>1</sup> Oeuvres VII, *Theorie analytique des probabilités*, S. 257—62.

He 4.002	Mg 24.32	Se 44.1
Li 6.94	Al 27.1	Ti 48.1
Be 9.1	Si 28.3	V 51.0
B 11.0	P 31.02	Cr 52.0
C 12.005	S 32.06	Mn 54.93
N 14.01	Cl 35.46	Fe 55.84
F 19.00	A 39.88	Co 58.97
Ne 20.15	K 39.10	
Na 22.995	Ca 40.07	

Der mittlere wahrscheinliche Fehler, bestimmt aus Tabelle 1, ist 0.043 Einheiten, was etwa 24 Teilen für eine Einheit entspricht, oder 12 Teilen für eine halbe Einheit; dies ist die maximale mögliche Abweichung von einer ganzen Zahl. Da  $n = 12$ , so wird  $n + 1$  als 13 genommen. Die Summe der Abweichungen von ganzen Zahlen ist 2.342, was 56 der oben bestimmten Teile entspricht, oder  $s = 56$ .

Die Anzahl der Elemente,  $i$ , ist 25. Auf dieser Grundlage berechnet sich die Wahrscheinlichkeit  $6.56 \cdot 10^{-8}$  oder angenähert

$$\frac{1}{15000000}.$$

Es ist in dieser Arbeit angenommen worden, daß die Ursache der Ausnahmestellung von Neon, Magnesium, Silicium und Chlor, die ausnahmsweise positive Abweichungen von den auf Grund der Wasserstoffbasis berechneten Atomgewichten liefern, durch andere Ursachen hervorgerufen wird als die, welche die Abweichungen der andern Elemente bedingen. Die Ursache der Abweichung des Neons ist aufgeklärt worden; für die übrigen Elemente ist sie jedoch unbekannt. Bei den Berechnungen der angeführten Wahrscheinlichkeiten sind diese Elemente mit berücksichtigt. Es ist von Interesse, festzustellen, daß unter Ausschluß dieser Elemente die Wahrscheinlichkeit für die 21 verbleibenden Elemente ungefähr

$$\frac{1}{7 \text{ Billionen}}$$

betragen würde. Es ist ein interessantes Zusammentreffen, daß die oben für die 27 leichteren Elemente gefundene Wahrscheinlichkeit etwa  $1 \cdot 10^{-7}$  ist, während die Wahrscheinlichkeit, die LAPLACE dafür fand, daß die Summe der Neigungen der 10 damals bekannten Planeten zur Ekliptik nicht größer sei als die Summe der gemessenen Werte, fast den gleichen Wert hat, nämlich  $1.123 \cdot 10^{-7}$ . In der zweiten Mitteilung aus dieser Reihe wird gezeigt werden, daß die



Atomgewichte sich nicht nur ganzen Zahlen nähern, sondern daß diese ganzen Zahlen überdies auch bestimmte Zahlen sind, die durch ein besonderes System festgelegt werden und genau durch eine Gleichung der Form

$$W = 2(n + n') + \frac{1}{2} + [(-1)^{n-1} \cdot \frac{1}{2}]$$

ausgedrückt werden können. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Atomgewichte so nahe bei diesen besonderen ganzen Zahlen liegen, ist viel geringer als die oben berechnete, so daß die Worte von LAPLACE auf das hier behandelte System ebenso wie auf das seinige angewandt werden können. Daß die Atome aus Einheiten von einem der 1 sehr nahe liegenden Gewicht aufgebaut werden, und daß deswegen diese abgeänderte Form von PROUTS Hypothese Gültigkeit hat, „ist mit einer Wahrscheinlichkeit dargetan, die der der größeren Zahl geschichtlicher Tatsachen weit überlegen ist, über die man sich keinerlei Zweifel erlaubt“.

Die jetzt benutzten Atomgewichte, die sich auf die Basis Sauerstoff beziehen, liegen näher bei ganzen Zahlen als die von OSTWALD<sup>1</sup> im Jahre 1890 angegebenen. OSTWALDS Zahlen sind alle größer als die entsprechenden ganzen Zahlen, so daß die Abweichungen alle positiv ausfielen. Andererseits zeigen die jetzt benutzten Werte sowohl positive wie negative Abweichungen. Die Tatsache, daß die geringe Änderung um 0.77% von der Sauerstoff- zur Wasserstoffbasis praktisch die Tendenz der Atomgewichte, sich ganzen Zahlen zu nähern, völlig aufhebt, wenn man die 27 Elemente aus Tabelle 1 berücksichtigt, zeigt, daß das Atomgewicht von Sauerstoff nicht sehr verschieden von 16.00 angenommen werden kann, ohne daß diese Beziehung zum Verschwinden gebracht würde. So ist gezeigt worden, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die auf Sauerstoff bezogenen Atomgewichte ganz zufällig sich so weit ganzen Zahlen nähern, wie sie es in Wirklichkeit tun, nur  $6.56 \cdot 10^{-8}$  oder ungefähr

$$\frac{1}{15000000}$$

beträgt.

Eine Änderung von nur 0.77% von der Sauerstoffbasis verursacht ein außerordentlich starkes Anwachsen der Wahrscheinlichkeit dafür, daß die in dieser Weise erhaltenen Atomgewichte ganz durch Zufall so nahe bei ganzen Zahlen liegen, wie es tatsächlich der Fall ist. So wird die Möglichkeit, daß die Summe der Ab-

<sup>1</sup> *Allgemeine Chemie*, Bd. 1, S. 126.

weichung nur so große oder kleiner als die tatsächlich gefunden Summe wird, gleich 0.105.

Die betrachteten 27 Atomgewichte sind verteilt über 59 Einheiten des Atomgewichts. Der größte gemeinsame Teiler der ganzen Zahlen, die den Atomgewichten entsprechen, ist 1. Die Atomgewichte sind also derart, daß sie numerisch aufgebaut zu sein scheinen, aus einer Einheit von der Masse 1, und die Ergebnisse der Wahrscheinlichkeitsrechnungen scheinen zu zeigen, daß diese Einheit der Masse sehr nahe bei 1.000 — mit 3 Dezimalstellen — liegen muß. Andererseits muß diese Masseneinheit etwas veränderlich sein, um die Atomgewichte so zu liefern, wie sie sind, wenn gleich zwar ein Teil der Abweichungen in einigen Fällen auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Atomgewichte zurückgeführt werden muß. Diese Verhältnisse führen entweder zu der Vermutung, 1. daß die Atome aus einer unbekannten elementaren Substanz mit etwas veränderlichem, aber im Mittel außerordentlich nahe bei 1.000 liegendem Atomgewicht aufgebaut sind, das in keinem Falle sehr weit von diesem Wert abweicht, oder man kommt zu dem Gedanken, der hier niedergelegt ist, 2. daß der Kern eines bekannten Elements die Einheit der Struktur darstellt. Das Atom dieses bekannten Elements hat eine Masse, die der erforderlichen Einheit nahe liegt, und es ist bewiesen worden, daß die Abnahme der Masse durch Bildung eines komplexen Atoms aus Wasserstoffeinheiten mit der elektromagnetischen Theorie übereinstimmt. Die Annahme der ersten Hypothese würde viel verwickeltere Beziehungen bedingen. Sie würde die Existenz einer andern elementaren Substanz verlangen mit einem Atomgewicht, das dem des Wasserstoffs sehr nahe liegt. Sie würde eine besondere Ursache für die Gewichtszunahme bei der Bildung einiger Atome und für die Abnahme in anderen Fällen fordern, und sie würde auch die Existenz einer andern Einheit bedingen, die das Wasserstoffatom liefert.

In der zweiten folgenden Arbeit werden weitere Tatsachen zugunsten der Theorie, daß die andern Atome nur aus Wasserstoffeinheiten aufgebaute Komplexatome seien, mitgeteilt werden, und es soll auch gezeigt werden, daß noch eine wichtige zweite Einheit der Struktur vorhanden ist.

Herrn Professor Dr. A. C. LUNN von der mathematischen Abteilung dieser Universität möchten wir auch an dieser Stelle für die Ausführung der mathematischen Berechnung der wechselseitigen elektromagnetischen Masse unseren Dank aussprechen.



### Zusammenfassung.

1. Die Atomgewichte der ersten 27 Elemente, beginnend mit Helium, sind nicht Vielfache des Atomgewichts von Wasserstoff mit einer ganzen Zahl, wie es sein müßte, wenn PROUTS ursprüngliche Hypothese in ihrer numerischen Form richtig wäre. Dies kann ausgedrückt werden durch die Feststellung, daß die Atomgewichte, bezogen auf Wasserstoff, nicht ganze Zahlen sind. Wenn man jedoch diese Atomgewichte kritisch prüft, so findet man, daß sie von den entsprechenden ganzen Zahlen um einen fast konstanten Prozentsatz abweichen, daß die Abweichung negativ ist und im Mittel den Wert  $-0.77\%$  besitzt.

2. Diese prozentische Abweichung ist als „Packwirkung“ bezeichnet worden. Sie stellt die Abnahme des Gewichts und wahrscheinlich die Abnahme der Masse dar, die stattfinden muß, wenn die anderen Atome aus Wasserstoffatomen aufgebaute Komplexe sind. Die Regelmäßigkeit dieser Wirkung ist sehr auffallend; die Werte für eine Anzahl der leichteren Atome sind folgende: He  $-0.77$ ; B  $-0.77$ ; C  $-0.77$ ; N  $-0.70$ ; O  $-0.77$ ; F  $-0.77$  und Na  $-0.77\%$ , während der Mittelwert für 27 Elemente  $-0.77\%$  ist.

3. Die Regelmäßigkeit der „Packwirkung“ liefert eine Erklärung für die bekannte Tatsache, daß die Atomgewichte, bezogen auf die Basis Sauerstoff, sehr nahe bei ganzen Zahlen liegen, während dies nicht für die auf Wasserstoff als Basis bezogenen Atomgewichte gilt, außer für die leichtesten Elemente von Helium bis Sauerstoff. Das Atomgewicht von Wasserstoff — bezogen auf die Sauerstoffgrundlage — ist 1.0078. Würde diese Zahl um den Wert der „Packwirkung“ von  $0.77\%$  vermindert, so würde sie eine ganze Zahl werden, nämlich 1.000. Wenn dann die andern Elemente aus Wasserstoffatomen als Einheiten aufgebaut werden, so müßten alle Atome, die mit einer Packwirkung von  $-0.77\%$  gebildet sind, als Atomgewichte ganze Zahlen haben; so müßten die Atomgewichte, die unter 2. angeführt sind, in 6 von den 7 Fällen ganze Zahlen sein, nämlich bei He, B, C, O, F und Na. Legt man bei einem dieser 6 Elemente das Atomgewicht als ganze Zahl fest, so werden diese Größen bei den übrigen 5 gleichfalls ganze Zahlen. So würden die Atomgewichte, bezogen auf Kohlenstoff = 12.00, dieselben werden, wie wenn man sie auf Sauerstoff = 16.00 bezieht. Eine Abweichung des auf die Sauerstoffgrundlage bezogenen Atomgewichts von einer ganzen Zahl deutet darauf, daß die Packwirkung für dieses Element nicht den mittleren Wert besitzt.

4. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß der Kern eines Atoms außerordentlich klein sein muß. So gibt RUTHERFORD als obere Grenze für den Radius des verhältnismäßig großen und komplizierten Goldatoms  $3.4 \cdot 10^{-12}$  cm an, während CREHORE, der eine andere Theorie für die Struktur des Atoms vorgeschlagen hat, der Meinung ist, daß kein Elektron Bahnen von größerem Durchmesser als  $10^{-12}$  cm besitzt. Die große Geschwindigkeit, mit der  $\beta$ -Teilchen bei radioaktiven Umwandlungen ausgeschleudert werden, ist als Beweis dafür betrachtet worden, daß diese Elektronen aus einer Gegend viel näher dem Mittelpunkt des Atoms kommen müssen als der angenommene Radius des Atoms. Demnach scheint es praktisch gewiß, daß die Elektronen und positiv geladenen Teilchen, die den Kern eines komplexen Atoms bilden, außerordentlich dicht zusammengelagert sind. Als Ergebnis dieser engen Packung müssen sich die elektromagnetischen Felder der geladenen Teilchen in beträchtlichem Maße überdecken, was bedeuten würde, daß die Masse des Atoms nicht gleich der Summe der Massen der einzelnen Teilchen sein würde, aus denen sie sich aufbauen.

5. Der Abstand, auf welchen ein positives und ein negatives Elektron sich nähern müssen, damit die Masse eine Abnahme von 0.77% oder den Mittelwert der Packwirkung erleiden würde, ergibt sich durch Rechnung als der 400fache Radius des positiven Elektrons. Dieser Fall entspricht keinem wirklich bekannten Element, denn das einfachste der berücksichtigten Atome, Helium, hat vermutlich einen Kern aus 4 Wasserstoffkernen und 2 negativen Elektronen. Die Größe der Wirkung scheint jedoch von der zu erwartenden Ordnung zu sein.

6. Die Wahrscheinlichkeit, daß für die ersten 27 Elemente die Summe der Abweichungen der Atomgewichte — bezogen auf die Sauerstoffbasis — von ganzen Zahlen zufällig so klein sein sollte, wie es wirklich der Fall ist, ergibt sich zu 1:15 Millionen. Andererseits liefert eine Änderung von nur 0.77% von der Sauerstoffbasis zur Wasserstoffbasis eine Wahrscheinlichkeit von 1:10, daß die Atomgewichte so nahe bei ganzen Zahlen liegen, wie der Wirklichkeit entspricht.

Die folgende zweite Mitteilung über die Atomstruktur gibt weitere Beweise dafür, daß die komplexen Atome aus Wasserstoffatomen als Struktureinheiten aufgebaut sind.

*Chicago, Ill., Kent Chemical Laboratory of University of Chicago.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1915.



## Das Wasserstoff-Heliumsystem und die Struktur der komplexen Atome.

VON WILLIAM D. HARKINS UND ERNEST D. WILSON.<sup>1</sup>

In der vorhergehenden Mitteilung ist gezeigt worden, daß die Atomgewichtsbeziehungen der Elemente mit sehr großer Wahrscheinlichkeit für den Aufbau der Atome aus Wasserstoffatomen sprechen. Es ist deswegen wichtig, zu ermitteln, in welcher Weise die Wasserstoffatome sich miteinander zu diesen Komplexen vereinigen. RUTHERFORD<sup>2</sup> zeigte, daß die  $\alpha$ -Teilchen, die bei dem Zerfall radioaktiver Elemente ausgesandt werden, eine Masse von 4 Einheiten besitzen, und daß sie gewöhnliches Heliumgas liefern, wenn sie durch die Wände einer dünnen Glaskapillare entweichen, in der die Emanation aufbewahrt wird.<sup>3</sup> FAJANS<sup>4</sup>, SODDY<sup>5</sup>, RUSSELL<sup>6</sup>, VON HEVESY<sup>7</sup> und FLECK<sup>8</sup> haben gefunden, daß bei Austritt eines  $\alpha$ -Teilchens aus einer radioaktiven Substanz der neuentstandene Stoff abweichende Eigenschaften und eine andere Valenz besitzt, als dem ursprünglichen Material zukamen. Die Änderung ist derart, daß das neue Element im periodischen System um zwei Stellen nach links gerückt erscheint und demnach eine Atomzahl besitzt, die um 2 niedriger ist, als vor dem Zerfall unter  $\alpha$ -Strahlung. Es ist gefunden worden, daß Uran beispielsweise 8  $\alpha$ -Teilchen in 8 Stufen verlieren kann und sich dabei in eine Form von Blei umwandelt. Hieraus ergibt sich, daß die radioaktiven Elemente mit hohen Atomgewichten wenigstens z. T. aus  $\alpha$ -Teilchen aufgebaut sein

<sup>1</sup> Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

<sup>2</sup> *Phil. Mag.* [6] **28** (1914), 552—572.

<sup>3</sup> RUTHERFORD und SODDY, *Phil. Mag.* **3** (1902), 582; (1903), 453 u. 579. RAMSAY und SODDY, *Nature* (1903), 246; *Proc. Roy. Soc.* **72** (1903), 204; **73** (1904), 346. CURIE und DEWAR, *Compt. rend.* **138** (1904), 190. DEBIERNE, *Ibid.* **141** (1905), 383. RUTHERFORD, *Phil. Mag.* **17** (1909), 281.

<sup>4</sup> *Physik. Z.* **14** (1913), 131—136.

<sup>5</sup> *Chem. News* **107** (1913), 97 und *Jahrb. f. Radioakt.* **10** (1913), 188.

<sup>6</sup> *Ibid.* **107** (1913), 49.

<sup>7</sup> *Physik. Z.* **14** (1914), 49.

<sup>8</sup> FLECK, *Trans. Chem. Soc.* **103** (1913), 381 und 1052.

müssen und demnach aus Heliumatomen, mit dem Unterschied, daß zwar das  $\alpha$ -Teilchen wahrscheinlich als Ganzes im komplexen Atom vorhanden ist, während die nicht zum Kern gehörenden Elektronen des Heliumatoms sich ohne Zweifel im komplexen Atom umordnen, so daß die Heliumatome als Ganzes nicht ihre Identität bewahren.

Wenn es nun jetzt als bewiesen gelten kann, daß die Atome vom hohen Atomgewicht wenigstens z. T. aus Heliumatomen aufgebaut sind, so tritt die Frage auf, ob auch dieselben Beziehungen für die leichteren Atome gelten, bei denen man noch keinen merklichen Zerfall unter Abgabe von  $\alpha$ -Teilchen gefunden hat. Wenn die Beziehungen zutreffen, so müßte eine Stellungsänderung im periodischen System um zwei Stellen nach rechts, oder genauer ausgedrückt eine Zunahme der Atomzahl um zwei, eine Vermehrung des Atomgewichts um das Gewicht eines Heliumatoms bedingen oder um 4 Einheiten. Da eine Änderung um zwei in der Atomzahl das Atomgewicht nach dieser Theorie um 4 Einheiten vergrößern müßte, so sollte die mittlere Zunahme des Atomgewichts für je eine Atomzahl zwei betragen. Hiernach wäre zu erwarten, daß das zehnte Element ein Atomgewicht von 20 und das zwanzigste Element ein Atomgewicht von 40 hätte. Daß dies tatsächlich zutrifft, erkennt man am Neon, dem zehnten Element, mit einem Atomgewicht von 20 und am Calcium, dem zwanzigsten Element, mit einem Atomgewicht von 40. Um diese Frage etwas genauer zu untersuchen, gehen wir vom Helium aus mit der Atomzahl 2 und dem Atomgewicht 4. Das Element mit der Atomzahl 4 sollte ein um 4 größeres Atomgewicht besitzen; sein Atomgewicht müßte also 8 sein. Weiterhin würden die Elemente, wenn sie nach diesem Heliumsystem aufgebaut werden, folgende Gewichte besitzen:

Atomzahl	Atomgew.	Gruppennummer
6	12	4
8	16	6
10	20	0
12	24	2
14	28	4
16	32	6

Hierbei erfolgt jeder Schritt durch Vermehrung des Gewichts um ein Heliumatom. — Die Gleichung, die den Gedanken ausdrückt, daß die Atomgewichte der leichteren Elemente aus den geradzahligen Gruppen sich in derselben Weise ändern, wie die



Elemente einer radioaktiven Reihe, nämlich um 4 für eine Änderung um zwei Gruppen im periodischen System, hat die Form

$$W = 2n,$$

wo  $W$  das Atomgewicht und  $n$  die Atomzahl bedeutet.

Wenn man ein ähnliches System für die Elemente mit ungerader Atomzahl annimmt, so würden, beginnend bei Lithium mit einem Atomgewicht 7 und der Atomzahl 3, die Atomgewichte nach dem einfachen Heliumsystem sein:

Atomnummer	Atomgew.	Gruppe
3	7	1
5	11	3
7	15	5
9	19	7
11	23	1
13	27	3
15	31	5
17	35	7
19	39	1

Man erkennt so, daß für die geraden wie für die ungeraden Gruppen die Zunahme im Atomgewicht der vorausgesagten Zunahme bei Vermehrung um ein Heliumatom für jeden Schritt von 2 Atomzahlen entspricht. Die Elemente mit geraden und ungeraden Atomzahlen gehören demnach zu zwei verschiedenen Reihen. Man kann eine Gleichung für diese beiden Reihen aufschreiben, indem man einen Ausdruck einführt, der verschwindet, wenn  $n$  gerade ist, sich aber bemerkbar macht für ein ungerades  $n$ .<sup>1</sup> Wenn  $W$  das Atomgewicht bedeutet, so wird

$$W = 2n + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(-1)^{n-1}.$$

In Tabelle 1 sind die nach dieser Gleichung für die Elemente bis Kobalt berechneten Atomgewichte zusammengestellt.

<sup>1</sup> Zur Zeit, als diese Arbeit geschrieben wurde, war es den Verfassern nicht bekannt, daß RYDBERG — wie man später beim Studium dieses Gegenstandes fand — in einer außerordentlich wichtigen Arbeit aus dem Jahre 1896 (*Z. anorg. Chem.* 14, 80) aus einer Untersuchung der Atomgewichtsbeziehungen abgeleitet hat, daß die Elemente zu zwei Reihen entsprechend den beiden Formeln  $4n$  und  $4n - 1$  gehören, wo  $n$  eine ganze Zahl ist. Er leitete so auf empirischer Grundlage dieselben Beziehungen ab, die in dieser Arbeit von einem ganz anderen Standpunkt aus gewonnen werden; nämlich durch die Anwendung der Beziehungen zwischen den Elementen einer bestimmten Reihe radioaktiver Stoffe auf die Elemente von kleinem Atomgewicht. Vgl. auch die sich in ähnlicher Richtung bewegende Arbeit von RICH. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* 12 (1896), 329.

Tabelle 1.

Vergleich der berechneten und der experimentell bestimmten Werte der Atomgewichte.<sup>1</sup>

Element	$n$	$n'$	Ber.	Gef.	Diff.	Wahrscheinl. Fehler der Bestimmung.
He	2	—	4	4.0	0	0.01
Li	3	—	7	6.94	+ 0.06	0.05
Be	4	—	8	9.1	- 1.1 (= 1 H)	0.05
B	5	—	11	11.0	0	0.05
C	6	—	12	12.00	0	0.005
N	7	—	15	14.01	+ 0.99 (= 1 H)	0.005
O	8	—	16	16.00	0	—
F	9	—	19	19.0	0	0.05
Ne	10	—	20	20.0	0	—
Na	11	—	23	23.00	0	0.01
Mg	12	—	24	24.42	- 0.32	0.03
Al	13	—	27	27.1	- 0.1	0.1
Si	14	—	28	28.3	- 0.3	0.1
P	15	—	31	31.04	- 0.04	0.1
S	16	—	32	32.07	- 0.7	0.01
Cl	17	—	35	35.46	- 0.46	0.01
A	18	—	36	39.88	- 3.88 (= 1 He)	0.02
K	19	—	39	39.10	- 0.10	0.01
Ca	20	—	40	40.07	- 0.07	0.07
Sc	21	1	44	44.1	- 0.1	0.1
Ti	22	2	48	48.1	- 0.1	0.1
V	23	2	51	51.0	0	0.1
Cr	24	2	52	52.0	0	0.05
Mn	25	2	55	54.93	+ 0.07	0.05
Fe	26	2	56	55.84	+ 0.16	0.03
Co	27	2	59	58.97	+ 0.03	0.02

Es ist von Interesse, festzustellen, daß von den 28 Elementen dieser Tabelle, 13, oder nahezu die Hälfte, Atomgewichte besitzen, die durch 4 teilbar sind, und daß von allen möglichen Vielfachen von 4 nur zwei fehlen, nämlich  $2 \times 4$  und  $9 \times 4$ ; scheinbar um das Fehlen von  $9 \times 4$  auszugleichen, kommt  $10 \times 4$  zweimal vor; dies kann in der folgenden Weise dargestellt werden:

$$1 \times 4 = \text{He}$$

$$2 \times 4 \text{ fehlt, tritt auf als } (2 \times 4) + 1$$

$$3 \times 4 = \text{C}$$

$$4 \times 4 = \text{O}$$

$$5 \times 4 = \text{Ne}$$

$$6 \times 4 = \text{Mg}$$

$$7 \times 4 = \text{Si}$$

$$8 \times 4 = \text{S}$$

$$9 \times 4 \text{ fehlt, wird ersetzt durch } 10 \times 4 = \text{A}$$

$$10 \times 4 = \text{Ca}$$

$$11 \times 4 = \text{Sc}$$

$$12 \times 4 = \text{Ti}$$

$$13 \times 4 = \text{Cr}$$

$$14 \times 4 = \text{Fe}$$

<sup>1</sup> Wegen der Endgleichung, die  $n'$  enthält, s. Nr. 3 der Zusammenfassung.



Von den in der Tabelle zusammengestellten Atomgewichten ist nur eines durch 2 teilbar, das gleichzeitig nicht auch durch 4 zu teilen wäre. 7 Atomgewichte, ein Viertel der angeführten Zahlen, ist durch 3 teilbar, wenngleich diese nicht so gleichmäßig abgestuft sind, wie die durch 4 teilbaren; 3 Atomgewichte sind durch 5 teilbar und von diesen haben 2, Argon und Calcium, dasselbe Atomgewicht. 5 sind durch 7 teilbar, 2 durch 9, und alle möglichen Multipla von 16 treten auf. Hiernach sind die wichtigsten Zahlen 4 und 3, was in Übereinstimmung ist mit der für die Atomgewichte angegebenen Gleichung; 3 ist eine wichtige sekundäre Einheit.

Von den 26 in dieser Tabelle zusammengestellten Elementen erhält man aus der Gleichung die Atomgewichte von 9, oder mehr als  $\frac{1}{3}$  ohne einen Unterschied zwischen dem berechneten und dem bestimmten Wert; für 6 andere Elemente liegt der Unterschied praktisch in den Grenzen der Bestimmungsfehler. Für die Elemente Be (+ 1.1), N (− 0.99) und Argon (− 3.88) sind die Unterschiede in den ersten beiden Fällen praktisch dem Gewicht des Wasserstoffatoms gleich, wenn man eine mögliche Änderung durch die Packwirkung berücksichtigt, während der Unterschied für Argon dem Gewicht eines Heliumatoms entspricht. Die Abweichungen für Magnesium (0.32), Silicium (0.3) und Chlor (0.46) sind etwas groß, die größte Abweichung beim Chlor beträgt 1.3% seines Atomgewichts. Diese Abweichungen nehmen auch insofern eine Sonderstellung ein, als sie — bezogen auf die Basis Sauerstoff = 16 — größer sind, als wenn man sie auf die Basis Wasserstoff = 1.00 bezieht.

Wenn man diese sechs Abweichungen, von denen drei durch eine Abweichung in der Zahl der Wasserstoff- oder Heliumeinheiten erklärt werden können, vernachlässigt, so findet man, daß die Gleichung für die anderen 20 Elemente die Atomgewichte mit so großer Genauigkeit liefert, daß die mittlere Abweichung nur 0.045 Einheiten beträgt, was praktisch dem mittleren wahrscheinlichen Fehler der experimentell bestimmten Werte nach LANDOLT-BÖRNSTEIN gleich ist.

Es hat sich gezeigt, daß für die ersten 20 Elemente die mittlere Gewichtszunahme 2.00 beträgt, also genau soviel, wie man für die radioaktiven Reihen von Uran oder Thorium gefunden hat. Für die schwereren Elemente ist die Zunahme etwas stärker. Die Zuwächse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Änderung des Atomgewichts mit der Atomzahl.

Änderung d. Atomzahl	End- element	Atom- gewicht	Mittlere Zunahme
0—10	Ne	20	2.0
10—20	Ca	40.07	2.007
20—30	Zn	65.37	2.53
30—40	Zr	90.6	2.53
40—50	Sn	119.0	2.84
50—60	Nd	144.3	2.53
60—70	Yb	172.0	2.52
70—79	Au	197.2	2.80
79—92	U	238.5	3.20

Die Tabelle zeigt, daß die Zunahme 2.00 zweimal und 2.52 viermal vorkommt. Die Zunahme wächst im allgemeinen mit der Atomzahl. Wie bereits angegeben, beträgt bei den ersten 9 Elementen der mittlere Unterschied des Atomgewichts (für O = 16) gegen die ganzen Zahlen nur 0.019 Einheiten, was eine außerordentlich geringe Abweichung ist. Für die letzten 10 Elemente von Tabelle 1 dieser Arbeit ist die Abweichung viel größer, aber immerhin noch klein; sie beträgt 0.075 Einheiten. Das letzte dieser 10 Elemente ist Kobalt, das zweite Element der achten Gruppe, an der Stelle, wo die achte Gruppe zuerst im periodischen System auftritt. Die Tabelle 3 zeigt, daß bei diesem Punkt die Abweichung plötzlich auf einen verhältnismäßig großen Wert springt, indem sie 0.32 für Nickel, 0.43 für Kupfer und 0.37 für Zink beträgt; sie ist im Mittel 0.247 für die 10 Elemente zwischen Nickel und Rubidium. Die mittlere Abweichung für die nächsten 10 Elemente, beginnend mit Strontium und endend mit Cadmium beträgt gleichfalls 0.247 Einheiten; sie ist für die 10 Elemente von Indium bis Cer 0.199 und für die 12 Elemente von Tantal bis Uran 0.260 Einheiten. Der Wert von Tabelle 2 ist jedoch nur gering, wegen der großen wahrscheinlichen Fehler bei vielen der Atomgewichte.

Diese Unsicherheit kann man beseitigen, wenn man nur solche Elemente aus der Tabelle entnimmt, die genaue bestimmte Atomgewichte besitzen. Wenn man die folgenden 13 Elemente auswählt — Nickel, Kupfer, Zink, Arsen, Brom, Rubidium, Strontium, Rhodium, Silber, Cadmium, Jod, Cäsium und Barium —, so beträgt die mittlere Abweichung 0.248 Einheiten, während die theoretische Abweichung, berechnet unter der Annahme, daß die Atomgewichte keine Tendenz zeigen, sich ganzen oder anderen besonderen Zahlen zu nähern, 0.250 beträgt. Demnach scheint die Tendenz der Atom-



Tabelle 3.

Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen. — Bei schwereren Elementen findet keine Annäherung der Atomgewichte an ganze Zahlen statt.

Schwerere Elemente.				Leichte Elemente. <sup>1</sup>		
Element	Atomgewicht	Diff. von der ganzen Zahl	Wahrscheinlicher Fehler im Atomgewicht	Element	Atomgewicht	Diff. von der ganzen Zahl
Ni	58.68	0.32	0.02	In	114.8	0.2
Cu	63.57	0.43	0.05	Sn	119.0	0.0
Zn	65.37	0.37	0.05	Sb	120.2	0.2
Ga	69.9	0.10	0.5	Te	127.5	0.5
Ge	72.5	0.50	0.5	I	126.92	0.08
As	74.96	0.04	0.05	Xe	130.2	0.2
Se	79.2	0.20	0.1	Cs	132.81	0.19
Br	79.92	0.08	0.1	Ba	137.37	0.37
Kr	82.92	0.08	0.1	La	139.0	0.0
Rb	85.45	0.45	0.05	Ce	140.25	0.25
Mittl. Abwchg. 0.247				Mittl. Abwchg. 0.199		
Sr	87.63	0.37	0.03	Ta	181.5	0.5
Y	89.0	0.0	0.2	W	184.0	0.0
Zr	90.6	0.4	0.2	Os	190.9	0.1
Nb	93.5	0.5	—	Ir	193.1	0.1
Mo	96.0	0.0	0.1	Pt	195.2	0.2
Ru	101.7	0.3	0.1	Au	197.2	0.2
Rh	102.9	0.1	0.05	Hg	200.6	0.6
Pd	106.7	0.3	0.1	Tl	204.0	0.0
Ag	107.88	0.12	0.02	Pb	207.1	0.1
Cd	112.4	0.4	0.03	Ra	226.4	0.4
Mittl. Abwchg. 0.247				Th	232.4	0.4
				U	238.5	0.5
				Mittl. Abwchg. 0.260		
				He	4.00	0.00
				Li	6.94	0.06
				Be	9.1	0.10
				B	11.0	0.00
				C	12.00	0.00
				N	14.01	0.01
				F	19.00	0.00
				Mittl. Abwchg. 0.024		
				Na	23.00	0.00
				Al	27.10	0.10
				P	31.02	0.02
				S	32.07	0.07
				Mittl. Abwchg. 0.047		
				Ar	39.88	0.12
				K	39.10	0.10
				Ca	40.07	0.07
				Ti	48.10	0.10
				V	51.00	0.00
				Cr	52.00	0.00
				Mn	54.93	0.07
				Fe	55.84	0.16
				Co	58.97	0.03
				Mittl. Abwchg. 0.072		

gewichte, sich ganzen Zahlen zu nähern, die bei den Elementen von Helium bis Kobalt — mit einem Atomgewicht von 59 — sehr ausgesprochen ist, vollständig beim Atomgewicht 59 (Nickel) zu verschwinden und findet sich bei keinem Element mit höherem Atomgewicht wieder.

Die Ursache für diese plötzliche Änderung beim Atomgewicht 59 ist nicht ersichtlich. Sie mag vielleicht in unbekannter Weise mit dem ersten Auftreten der achten Gruppe im System zusammenhängen; oder sie mag bedingt sein durch das Auftreten einer neuen Reihe in diesem Punkt oder in einem Wechsel der Packwirkung; vielleicht kann sie, wenn leichtere Atome als Wasserstoff vorhanden

<sup>1</sup> Eine vollständige Liste der leichteren Elemente siehe in Tabelle 2 der vorstehenden Mitteilung.

sind, möglicherweise durch deren Einschluß bedingt sein. Betrachtet man die zweite Möglichkeit, so findet man, daß bei Elementen von hohem Atomgewicht mehrere Reihen vorhanden sind. So unterscheiden sich die Isotopen des Bleies, Blei aus Radium und Radium B im Atomgewicht um 8 Einheiten, die Isotopen Radium F und Radium A weichen um dieselbe Größe voneinander ab, und Radio-Thorium und Uran  $X_1$  unterscheiden sich um 6 Einheiten. Wo solche Unterschiede in den Gewichten verschiedener Atome mit ein und derselben Atomzahl vorhanden sind, ist für Atome mit hohem Atomgewicht keine sehr einfache Beziehung zu erwarten, außer wo es möglich ist, die Gewichte der Glieder einer einzelnen Reihe zu vergleichen, sowie bei den radioaktiven Reihen von Uran-Radium, von Thorium oder Aktinium. Es ist durchaus möglich, daß diese Unterschiede der Reihen im periodischen System bis zu verhältnismäßig niedrigen Atomgewichten hinabreichen. So gibt ASTON an, daß er Neon mit einem Atomgewicht von 20.2 in Neon und Meta-Neon getrennt habe, für die THOMSON die Atomgewichte 20 und 22 gefunden hat, so daß die Abweichung des Neons von dem Gesetz der Annäherung an ganzen Zahlen um den Betrag  $+ 0.2$  wohl nur scheinbar ist. Es ist von Interesse, daß der Unterschied zwischen den von THOMSON ermittelten Atomgewichten des Neons und des Meta-Neons 2 beträgt, also denselben Wert hat, wie die mittlere Zunahme der Gewichte der leichteren Elemente, und dem mittleren Unterschied zwischen den Gewichten der Isotopen in den radioaktiven Reihen gleich ist. Dieser mittlere Unterschied ist vermutlich auch der tatsächliche Unterschied zwischen je zwei benachbarten Isotopen<sup>1</sup>, die entsprechend ihren Atomzahlen im folgenden zusammengestellt sind:

Atom-  
nummer

82	Blei aus Ra, Blei aus Th, Ra D, Th B, Ra B.
83	Bi, Ra E, Th C, Ra C.
84	Ra F, Th C', Ra C', Th A, Ra A.
86	Th Em, Ra Em (Nt).
88	Th X, Ra, Ms Th.
90	Ra Th, Io, Th, UX <sub>1</sub> .

Diese Annahme der Differenzen von 2 beruht auf der Tatsache, daß die für Uran und Thorium benutzten Atomgewichte 238.2 und 232.2 sind; praktisch also einen Unterschied von  $4 + 2$  zeigen. Der Unterschied zwischen 2 Isotopen, die zu derselben radioaktiven

<sup>1</sup> Die Aktiniumisotopen sind in der Tabelle fortgelassen.



Reihe gehören kann, als 4 betrachtet werden. Es ist jedoch nicht sicher, daß bei radioaktiven Umwandlungen unter Verlust eines Heliumatoms das neue Atom, welches sich bildet, auch 4 Einheiten leichter ist als das Mutteratom, da bei der Umwandlung möglicherweise die Packwirkung eine Änderung erfahren kann. Wie diese Wirkung in den schweren Atomen sich ändert, kann aus den jetzt vorhandenen Daten nicht abgeleitet werden, da die Genauigkeit der Atomgewichtsbestimmungen für diesen Zweck nicht ausreicht. Es ist selbstverständlich, daß für Ableitungen solcher Atomgewichtsbeziehungen die prozentische Genauigkeit viel größer sein muß, als bei der Untersuchung der leichteren Elemente. Der Unterschied<sup>1</sup> zwischen HÖNIGSCHMIDTS Werten<sup>2</sup> für Uran und für Radium (Atomgewicht = 225.97) beträgt 12.21 oder 0.21 mehr als das Gewicht von drei Heliumatomen.

Nachdem man gefunden hat, daß gewisse Elemente in isotopen Formen auftreten, wird es wahrscheinlich, daß auch andere Elemente dies Verhalten zeigen in Fällen, die bisher noch nicht erkannt sind, so daß es bei Behandlung jeder einzelnen Art von Element unsicher bleibt, ob dies in bezug auf sein Atomgewicht ein Individuum ist. Die große Regelmäßigkeit, mit der die Elemente sich den in diesen Arbeiten besprochenen Beziehungen bis zu dem Atomgewicht von 59 anpassen, legt den Gedanken nahe, daß mit Ausnahme der Fälle von Neon, Silicium, Magnesium und Chlor wahrscheinlich in größerem Umfange Isotope für irgendeins dieser Elemente nicht vorhanden sind, wenn sie überhaupt existieren. Noch eine andere Möglichkeit zur Erklärung bietet sich, und zwar, daß die verschiedenen Atome einer einzelnen Atomart untereinander Gewichtsunterschiede zeigen, und daß die gefundenen Atomgewichte einfach statistische Durchschnittswerte sind; würde dies zutreffen, so müßte die Konstanz der Ergebnisse bei Atomgewichtsbestimmungen, die nach allem nicht von sehr hoher Ordnung ist, auf die Tatsache zurückzuführen sein, daß bei einer einzelnen Bestimmung eine außerordentlich große Anzahl von Atomen benutzt wird. Wenn z. B. bei einer Bestimmung das erhaltene Silberchlorid 7.16 g beträgt, so würde die Anzahl der Chlor- oder Silberatome im Niederschlag  $3 \times 10^{22}$  oder 30000 Billionen Billionen betragen. Die Wiedergabe dieses Gedankens soll nicht betrachtet werden als eine Verteidigung dieser Theorie, sondern sie

<sup>1</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* **20** (1914), 449.

<sup>2</sup> *Sitzungsber. d. Kais. Akad. Wien* **121**, Abt. II A, 1913 (1912); *Monatsh.* **34** (1913), 283.

soll nur darauf hinweisen, daß etwas Derartiges im Bereiche der Möglichkeit liegt.

Tabelle 4.

Symbolische Darstellung der Atomgewichte nach dem Heliumsystem, abgeleitet aus dem Verhalten der radioaktiven Elemente bei ihrem  $\alpha$ -Zerfall.

H, best. = 1.0078.

Gruppe	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Reihe 2	He	Li	Be	B	C	N	O	F	
	He	He + H <sub>3</sub>	2He + H	2He + H <sub>3</sub>	3He	3He + 2H	4He	4He + H <sub>3</sub>	
Ber.		7.	9	11	12	14	16	19	
Best.	4	6.94	9.1	11	12	14.01	16	19	
Reihe 3	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
	5He	5He + H <sub>3</sub>	6He	6He + H <sub>3</sub>	7He	7He + H <sub>3</sub>	8He	8He + H <sub>3</sub>	
Ber.	20	23	24	27	28	31	32	35	
Best.	20	23	24.3	27.1	28.3	31.02	32.07	35.46	
Reihe 4	A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co
	10He	9He + H <sub>3</sub>	10He	11He	12He	12He + H <sub>3</sub>	13He	13He + H <sub>3</sub>	14He 14He + H <sub>3</sub>
Ber.	40	39	40	44	48	51	52	55	56 59
Best.	39.88	39.1	40.07	44.1	48.1	51	52	54.93	55.84 58.97

Zunahme von Reihe 2 bis Reihe 3 = 4He.

„ „ „ 3 „ „ 4 = 5He. (Für K und Ca = 4He.)

„ „ „ 3 „ „ 5 = 6He.

Die Tabelle 4 enthält die Reihen 2, 3 und 4 des periodischen Systems, aufgebaut durch Zufügen des Gewichts von einem Heliumatom für jeden Wechsel der Stellung um zwei Plätze nach rechts, sowie durch Addieren von soviel Multipla des Gewichts von einem Wasserstoffatom, daß das Atomgewicht herauskommt. Um die Beziehungen hervortreten zu lassen, ist eine symbolische Darstellung gewählt worden. He vertritt das Gewicht 4 und H das Gewicht 1.00. Die in dieser Weise aufgebauten Atomgewichte aller Glieder der Gruppen mit gerader Nummer (ausgenommen Beryllium) können dargestellt werden durch eine ganze Zahl von Symbolen He, während alle Atomgewichte der ungeraden Gruppen dargestellt werden können durch eine ganze Zahl von Symbolen He, vermehrt um 3H.

In der vierten, der Argonreihe, beginnen die Atomgewichte schneller zuzunehmen, als in der zweiten und dritten Reihe. Dies erkennt man zuerst beim Argon, das bei einem berechneten Atomgewicht von 36 in Wirklichkeit ein Gewicht von praktisch 40 besitzt, oder ein Heliumatom mehr als der Theorie entspricht. Diese Erscheinung fällt beim Kalium und Calcium fort, erscheint dann aber wieder beim Skandium, Titan und den anderen Gliedern dieser Reihe. Sie zeigt sich in anderer Weise, wenn man die Gewichtszunahme beim Übergang von einem Glied einer Reihe zu dem entsprechenden



Glied der darunterstehenden Reihe untersucht. So erhält man das zweite Glied in jeder Gruppe aus dem ersten durch Addition von  $4\text{He}$ . Geht man von dem zweiten zum dritten Glied der Gruppe über, so ist die Zunahme dieselbe ( $4\text{He}$ ) für Kalium und Calcium, beträgt jedoch  $5\text{He}$  bei Argon, Titan, Vanadium, Chrom und Mangan.<sup>1</sup> In gewissem Sinne erklärt dies, wie das Atomgewicht von Argon größer wird, als das des Kaliums und praktisch gleich dem des Calciums. Geht man vom dritten zum vierten Glied einer jeden Gruppe über, so muß man in jedem Falle  $6\text{He}$  addieren, aber die Zunahme in diesem Falle scheint bedingt zu sein durch die Zwischenstellung der Elemente der achten Gruppe, Eisen, Kobalt und Nickel.

Wenn auch das Gesetz der Annäherung an die ganze Zahl und das hier besprochene Wasserstoff-Heliumsystem plötzlich beim Element Nickel viel weniger genau werden, so bedeutet dies nicht notwendigerweise, daß das Wasserstoff-Helium-System von diesem Punkt an versagt, weil verschiedene bereits erwähnte Ursachen möglich sind, die der plötzlichen Zunahme der Abweichungen Rechnung tragen können.

Die achte Gruppe stellt eine Übergangsgruppe zwischen der siebenten und der ersten dar, woraus hervorgeht, daß sie genau den Platz der 0-Gruppe bei den anderen Reihen ausfüllt.

Das erste Glied der Triade der achten Gruppe hat so eine gerade Atomzahl; das zweite Glied hat eine ungerade und das dritte wieder eine gerade Zahl, so daß der ersten Gruppe eine ungerade Atomzahl zukommt. Dies ist vollständig in Übereinstimmung mit dem System, das in diesem Punkt versagen würde, wenn statt der drei Glieder in jeder Stellung der achten Gruppe nur zwei vorhanden wären.

Entsprechend der Regel, daß die Atomgewichte der Elemente abwechselnd um 3 und 1 anwachsen, sollte dann, da Eisen das Atomgewicht 56 hat, Kobalt 59 (bestimmt 58.97) haben, Nickel sollte 60 (bestimmt 58.68) und Kupfer sollte 63 sein (bestimmt 63.57).

Die erste große negative Abweichung unter den Elementen mit geraden Atomzahlen im tatsächlichen Atomgewicht gegenüber dem theoretischen Wert findet sich beim Element Nickel. Nun hat man bei der Untersuchung seines Verhaltens gegen Röntgenstrahlen gefunden, daß Nickel sich wie ein Element von viel höherem Atomgewicht verhält, als dem ermittelten Wert entspricht. Die Wellen-

<sup>1</sup> Im Vergleich mit den anderen Gliedern der Gruppe sind Kalium und Calcium eher Ausnahmen als Argon.

längen der starken K-Strahlungen sind, wie MOSELEY fand, proportional den umgekehrten Werten der Quadrate der Atomgewichte. Nimmt man Kobalt als Bezugseinheit, so findet man nach einer Berechnung von KAYE<sup>1</sup> die folgenden Zahlen:

	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
Atomgewicht . . .	21.1	23.0	36.1	44	46	66	75	78	86
1/Wellenlänge . .	21.5	25.2	37.8	47	53	65	72	78	85
		Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Rh	Pd	Ag
Atomgewicht . . . . .		90	100	99	116	123	304	328	334
1/Wellenlänge . . . . .		92	100	108	116	124	298	314	321

Berechnet man das Atomgewicht des Nickels aus dem Wert 108 dieser Tabelle, so findet man etwa 61.2, während die anderen Elemente von Titan aufwärts bis einschließlich Rhodium sehr gute Übereinstimmung zeigen. Das oben angegebene Prinzip ist abgeleitet aus der Feststellung von WHIDDINGTON, daß die Energie eines charakteristischen Röntgenstrahles angenähert dem Atomgewicht proportional ist, sowie aus den Quantentheorie der Strahlung, nach der die Energie einer Strahlung umgekehrt proportional ist ihrer Wellenlänge.

Eine Untersuchung der Packwirkung nach Tabelle 1 der vorstehenden Mitteilung zeigt, daß bei einem vollständig aus Heliumatomen aufgebauten Atom im Mittel die Abnahme der Masse praktisch völlig bedingt ist durch die primäre Bildung der Heliumatome und keineswegs durch deren Vereinigung zu den schwereren Atomen. Von diesem Standpunkt aus würde ein völlig aus Heliumeinheiten aufgebautes Atom außerordentlich instabil sein in bezug auf seinen Zerfall in Heliumeinheiten im Vergleich mit seiner Instabilität in bezug auf eine Zersetzung zu Wasserstoff.

Ein solches Atom sollte bei einer radioaktiven Umwandlung  $\alpha$ -Teilchen viel leichter verlieren als Wasserstoffkerne, und in der Tat, wenn man daran denkt, daß die  $\alpha$ -Zersetzung selbst in keinem Falle vollständig ist, so erkennt man, daß es höchst zweifelhaft wird, ob ein solches Atom jemals eine merkliche Zersetzung unter Bildung von Wasserstoff geben kann.

Wenn die Atome völlig nach dem besonderen, in Tabelle 4 dargestellten System aufgebaut sind, nach dem die Glieder der Gruppen mit gerader Zahl im allgemeinen Aggregate aus Helium allein sind, dann könnte man — da alle bekannten radioaktiven Elemente mit  $\alpha$ -Zerfall (also ohne begleitenden  $\beta$ -Zerfall) zu Gruppen mit geraden

<sup>1</sup> „X-rays“ S. 200.



Zahlen gehören — nicht erwarten, daß sie beim Zerfall Wasserstoff liefern. So wird einer der Haupteinwände gegen die Theorie, daß die Atome Wasserstoffkomplexe seien, der sich darauf begründet, daß bisher Wasserstoff als Produkt einer radioaktiven Umwandlung nicht aufgefunden werden konnte, nicht nur als kein Gegenbeweis, sondern eher als eine Stütze der hier vertretenen Anschauung zu betrachten sei. Der Ausnahmefall des Berylliums zeigt jedoch, daß geradzahlige Glieder von geradzahligen Gruppen bisweilen einen Wasserstoffkern enthalten, der nicht in einem der Heliumkerne vorhanden war, aus dem die Atome aufgebaut sind, so daß noch die Möglichkeit verbleibt — wenngleich mit geringer Wahrscheinlichkeit —, daß Wasserstoffkerne aus Atomen dieser Gruppen freigemacht werden können. Es gibt keinen Beweis dafür, daß das besondere, in Tabelle 4 zur Darstellung gebrachte System auch für die Atome von hohem Atomgewicht zutrifft, aber die allgemeine Form des Systems zeigt wenigstens, daß die Atome mehr Helium als unabhängige Wasserstoffeinheiten enthalten, und dies scheint mit der Tatsache übereinzustimmen, daß Uran in 8 Stufen  $\alpha$ -Teilchen verliert und in eine Form von Blei übergeht ohne augenscheinlichen Verlust eines Wasserstoffkernes.

Die Stabilität, mit der die nicht in Heliumgruppen, sondern im allgemeinen zu dreien ( $H_3$  in Tabelle 2) vorkommenden Wasserstoffkerne in den komplexen Atomen gebunden sind, läßt sich nicht mit einiger Sicherheit schätzen, aber im Falle des Lithiums scheint sie groß zu sein, denn Lithium zeigt die außerordentlich erhebliche Packwirkung von 1.57%, die zweifelhaft erscheinen könnte, wenn nicht von RICHARDS und WILLARD<sup>1</sup> dies Atomgewicht mit größter Sorgfalt bestimmt worden wäre.

Es ist wichtig, im Auge zu behalten, daß die Ergebnisse dieser und der vorangehenden Arbeit auf der Auffassung der Masse als einer Funktion der Energie beruhen. Diese Auffassung führt zu sehr interessanten und wichtigen Schlüssen. Wenn die Masse eines Körpers eine Funktion seiner gesamten Energie ist, so wiegt jeder Körper in der Hitze mehr als in der Kälte; er wiegt auch mehr im geladenen wie im ungeladenen Zustand, sowie auch in Bewegung als in Ruhe. Bei jeder chemischen Änderung, die unter Wärmeentwicklung erfolgt, findet eine Abnahme der Masse statt. Um die Größe dieser Wirkungen zu berechnen, ist es erforderlich, die Form der Funktion zu kennen und diese soll später betrachtet werden.

<sup>1</sup> *Journ. Amer. Chem. Soc.* **32** (1910), 4.

Das Gesetz der Erhaltung der Masse versagt selbst in dieser neuen Auffassung nicht, wenn man es auf das ganze Universum anwendet. Die bei irgendeiner Änderung der Masse freigemachte Energie vermehrt die Energie und demnach die Masse irgendeines anderen Körpers. Nur wenn ein begrenztes System betrachtet wird, finden wirklich Verluste an Masse statt. Wir werden später sehen, daß praktisch bei allen Prozessen, mit denen wir zu tun haben, diese Verluste zu vernachlässigen sind.

Aus der Relativitätstheorie leitete EINSTEIN<sup>1</sup> 1905 und LEWIS<sup>2</sup> 1908 die folgende Gleichung ab, die die Masse als Funktion der gesamten Energie darstellt:

$$M = \frac{E}{c^2}.$$

Hier ist  $M$  die Masse,  $E$  die Energie und  $c$  die Geschwindigkeit des Lichtes. Auch COMSTOCK hat aus elektromagnetischen Überlegungen eine ähnliche Gleichung abgeleitet, die sich von der angeführten jedoch durch einen konstanten Faktor unterscheidet.

Wir wollen zwei Atomsysteme betrachten, die sich einander nähern und schließlich ein neues System bilden. Wenn die gesamte Energie dieses Systems geringer ist, als die Energiesumme der getrennten Systeme, so wird es stabil sein. Mit anderen Worten: die Stabilität eines Systems hängt davon ab, ob seine Energie kleiner ist als für irgendeine benachbarte Konfiguration. Dies bedeutet augenscheinlich, daß bei der Bildung eines stabilen Systems Energie ausgestrahlt wird und demnach — entsprechend der angeführten Definition der Masse — auch Masse verloren geht. Diese ausgestrahlte Energie kann „freie Bildungsenergie“ des fraglichen Elementes genannt werden.

Benutzt man die oben angeführte Gleichung, so wird die bei der Bildung von einem Mol Helium aus 4 Wasserstoffatomen freigemachte Energie

$$\begin{aligned} & 2,808 \times 10^{19} \text{ Erg., oder} \\ \Delta E &= 9 \times 10^{20} (4.00-4.0312) \\ &= -2.808 \times 10^{19} \text{ Erg.} \end{aligned}$$

Diese außerordentlich große Bildungsenergie von Helium ist durchaus in Übereinstimmung mit unserer Kenntnis seiner Stabilität.

Aus Tabelle 1 sieht man, daß Sauerstoff betrachtet wird als Produkt des Zusammentretens von 4He. Die Energieänderung bei

<sup>1</sup> *Ann. d. Phys.* **18** (1905), 639.

<sup>2</sup> *Phil. Mag.* **16** (1908), 705.



seiner Bildung ist augenscheinlich gerade viermal so groß als die des Heliums, wenn man es als direkt aus Wasserstoff gebildet betrachtet. Es ist augenscheinlich, daß bei der Bildung von Sauerstoff eine Energieänderung eintreten muß, einerlei, ob es aus Wasserstoff oder aus Helium entsteht, aber nach den angeführten Überlegungen würde keine Änderung eintreten, wenn es sich aus Helium bildete. Dies kann auf zwei Wegen erklärt werden. Ein Fehler von 0.001 in der Bestimmung des Atomgewichts würde einen Fehler von  $9.0 \times 10^{17}$  Erg. bei der Berechnung der Energie bedingen. Da die Atomgewichte keineswegs mit solcher Genauigkeit bekannt sind, so kann es wohl sein, daß Sauerstoff sich aus Helium unter beträchtlicher Abnahme der Energie gebildet hat. Andererseits kann dies darauf hindeuten, daß Sauerstoff Helium nicht als solche enthält, wenngleich 16 Wasserstoffkerne darin vorhanden sind.

Aus diesen Rechnungen wird es klar, warum die radioaktiven Elemente sich unter Bildung von Helium anstatt von Wasserstoff zersetzen müssen. Die Stabilität des Heliums ist so viel größer als die von 4 Wasserstoffatomen, d. h. die Energie von einem He ist viel kleiner als die von  $4H$ , so daß beim Zerfall eines Atoms es in bezug auf die Abspaltung von Helium viel instabiler wird, als in bezug auf die Abspaltung von Wasserstoff.

Wenn auch, wie vorher angegeben, bei chemischen Reaktionen Massenänderungen eintreten, so zeigt doch eine einfache Berechnung, daß sie zu klein sind, um aufgefunden werden zu können. Bei der Bildung von einem Mol Wasser werden 68000 cal. oder  $2.89 \times 10^{11}$  Erg. Energie frei. Dann ist

$$\begin{aligned}\Delta M &= -2.89 \times 10^{11} / 9 \times 10^{20} \\ &= -3.18 \times 10^{-9} \text{ g.}\end{aligned}$$

Die bei unseren gewöhnlichen chemischen Reaktionen abgegebene Energie ist außerordentlich klein im Verhältnis zu den Energiemengen, die bei der Bildung der Elemente in Frage kommen.

Diese Formel kann noch eine andere Anwendung finden, welche jetzt beträchtliches Interesse besitzt. Da bei der radioaktiven Umwandlung von Radium zu Blei eine gewisse Menge Energie freigemacht wird, so müßte das Atomgewicht des Bleis sich von dem des Radiums mehr unterscheiden, als dem Gewicht der ausgesandten Heliumatome entspricht. Die Wärmewirkung für die vollständige Umwandlung von Radium in Blei ist nicht bekannt, aber die Wärme, welche beim Zerfall von 1 g Radium im Gleichgewicht mit seinen

Produkten zu Radium C entwickelt wird, konnte zu 132 cal. in der Stunde bestimmt werden. Die Rechnung mit diesem Wert wird natürlich nicht die gesamte Änderung der Masse liefern, die bei der Umwandlung von Ra in Pb erfolgt, aber sie gibt einen Begriff von ihrer Größe. Da eine  $\alpha$ -Strahlung nicht in diesen Daten vorhanden ist und ein großer Bruchteil der Wärme durch die Umwandlungen unter  $\alpha$ -Strahlung bedingt wird, so kann der erhaltene Wert angenähert als  $\frac{4}{5}$  der gesamten Änderung betrachtet werden, da unter den benutzten Daten 4 Umwandlungen mit  $\alpha$ -Strahlung eintreten. Da die durch jedes radioaktive Element entwickelte Wärmemenge (im Gleichgewicht) dasselbe Verhältnis zur Gesamtmenge hat, wie zu irgendeiner anderen Zeit, so kann man annehmen, daß die gesamte Wärmewirkung in demselben Verhältnis abnimmt, wie die Aktivität des Radiums. Das bedeutet:  $Q'$  ist zu jeder Zeit  $t$  gegeben durch die Gleichung

$$Q' = Q_0 e^{-\lambda t},$$

wo  $Q_0$  die anfänglich entwickelte Wärme war. Wird die Zeit in Stunden gemessen, so wird  $\lambda = 4.52 \times 10^{-8}$ . Die Halbwertsperiode für Radium ist  $1.532 \times 10^7$  Stunden.  $Q_0 = 2.98 \times 10^4$  cal. Die gesamte Wärme  $Q$ , die beim vollständigen Zerfall von 1 Mol Radium entwickelt wird, ist doppelt so groß wie die in der Halbwertsperiode entstehende Wärmemenge. Demnach gilt

$$\begin{aligned} Q &= 2 \int_0^{1.532 \times 10^7} (2.98 \times 10^4) e^{-4.52 \times 10^{-8} t} dt \\ &= 2 \left\{ \frac{2.98 \times 10^4}{-4.52 \times 10^{-8}} \left[ e^{-4.52 \times 10^{-8} t} \right]_0^{1.532 \times 10^7} \right\} \\ &= 6.6 \times 10^{11} \text{ cal} \\ &= 2.76 \times 10^{19} \text{ Erg} \\ \Delta m &= \frac{2.76 \times 10^{19}}{9.00 \times 10^{20}} = 0.0307 \text{ g.} \end{aligned}$$

Demnach müßte das Atomgewicht von Blei aus Radium um mehr als 0.0307 g geringer sein, als sich einfach aus dem Verlust von Heliumatomen beim Zerfall des Radiums berechnet.

Das Wasserstoff-Heliumsystem, das hier entwickelt wurde, steht völlig in Übereinstimmung, ist gleichzeitig aber unabhängig von der astronomischen Theorie, daß in den Sternen zuerst Nebulium, Wasserstoff und Helium, dann die leichteren Elemente Calcium, Magnesium,



Sauerstoff und Stickstoff und schließlich Eisen und die anderen Schwermetalle auftreten; allerdings ist es bei diesem System nicht erforderlich gewesen, Nebulium<sup>1</sup> aufzunehmen. Einige Nebel geben helle Linienspektren von Nebulium, Wasserstoff und Helium, solche Orionsterne, wie die des Trapezes, liefern die Linien von Wasserstoff und Helium, während die weiter entwickelten Magnesium, Silicium, Sauerstoff und Stickstoff zeigen, und überdies einige weitere Elemente von niedrigem Atomgewicht. Blauweiße Sterne, wie Sirius, liefern schmale und schwache Linien von Eisen, Natrium und Magnesium und die Sonnensterne geben ein viel schwächeres Wasserstoffspektrum und viel mehr und stärkere Linien von Eisen und den schweren Metallen.

Die astronomische Theorie, daß sich die schwereren Elemente so aus denen von kleinerem Atomgewicht bilden, ist von außerordentlichem Interesse, aber ihre Beweiskraft ist etwas unsicher, da möglicherweise der Dichteunterschied der verschiedenen Elemente die ausschlaggebende Ursache ist, daß die Spektren in der Reihenfolge auftreten, wie man sie findet. Der relative Glanz der verschiedenen Linien wechselt sehr stark, z. B. sind die H- und K-Linien von Calcium außerordentlich stark, und dies stört gleichfalls die Bestimmung der Reihenfolge des Auftretens der Elemente in den Sternen. Andererseits scheinen die in diesen Mitteilungen vorgebrachten Tatsachen, aus denen abzuleiten ist, daß die Elemente Atomverbindungen von Wasserstoff und Helium sind, die Theorie der Entwicklung der schwereren Atome aus den leichteren zu stützen. Die Begründung des Wasserstoff-Helium-Systems ist jedoch viel vollständiger und zuverlässiger, als die Beweise für die Entwicklung der Elemente in den Sternen.

### Zusammenfassung.

1. Der Grundgedanke dieser zweiten Mitteilung über die Atomstruktur ist folgender: Das Gesetz, welches bei den Beziehungen von Atomgewicht und Valenz zwischen Gliedern einer jeden radioaktiven Reihe Anwendung findet, trifft auch für die leichteren Atome zu. Bei einer radioaktiven Reihe bedingt der Verlust eines Teilchens mit einer Masse von 4 eine Abnahme der Wertigkeit um

<sup>1</sup> Wenn Nebulium  $H_2$  ist, so spielt es in diesem System eine wichtige Rolle, und man sollte es dann als „Wasserstoff-Helium-Nebuliumsystem“ bezeichnen.

2 und verschiebt so das Element um 2 Gruppen des periodischen Systems nach links, während gleichzeitig die Atomzahl um 2 vermindert wird. Wenn dies auch für die leichteren Elemente, beginnend mit Helium, zutrifft, so müßte die Zunahme um das Gewicht eines Heliumatoms für jeden Anwachs um 2 in der Atomzahl die Atomgewichte der Elemente liefern, die zu den Gruppen mit geraden Zahlen gehören. Die nach diesem Verfahren abgeleiteten Atomgewichte stimmen im ganzen mit den experimentell festgestellten Werten überein, woraus hervorgeht, daß die Theorie den Tatsachen entspricht.

2. Das Lithiumatom — das erste Glied der ungeraden Gruppen — ist um drei Wasserstoffatome schwerer als das Heliumatom. Es würde sehr bemerkenswert sein, wenn die Atome mit ungerader Atomzahl derselben Regel folgen würden, wie die mit gerader Atomzahl; daß sie es aber tun, ergibt sich aus Tabelle 4, die zeigt, daß auch für die ungeraden Gruppen jede Zunahme der Atomzahl um 2 ein Anwachsen des Atomgewichts um 4 hervorruft.

3. Die Atomgewichte der leichteren Elemente werden mit beträchtlicher Genauigkeit dargestellt durch die Gleichung

$$W = 2n + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(-1)^{n-1},$$

wo  $W$  das Atomgewicht und  $n$  die Atomzahl ist. Bei den schwereren Elementen tritt ein anderer Ausdruck ein, so daß die allgemeinere Gleichung folgendermaßen lautet:

$$W = 2(n + n') + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(-1)^{n+n'-1}.$$

4. Von den 27 Elementen zwischen Helium und Kobalt haben 13, oder fast die Hälfte, Atomgewichte, die durch 4 teilbar sind, und diese Elemente gehören im allgemeinen zu den geradzahligen Gruppen des periodischen Systems. Von allen möglichen Vielfachen von 4 fehlen nur 2 Glieder, nämlich  $2 \times 4$  und  $9 \times 4$ , und augenscheinlich zum Ersatz für das fehlende  $9 \times 4$  tritt  $10 \times 4$  zweimal auf. Eine Erklärung für das Fehlen des Gliedes  $2 \times 4$  und sein Auftreten als  $(2 \times 4) + 1$  wird in einer späteren Arbeit besprochen werden.

5. Wenn die Atomgewichte für ein Anwachsen der Atomzahl um 2 eine Gewichtsvermehrung um 1 Heliumatom erfahren, so muß die mittlere Zunahme des Atomgewichts für jede Atomzahl zwei betragen. Daß dies mit den Tatsachen übereinstimmt, ergibt sich daraus, daß Neon mit einer Atomzahl 10 ein Atomgewicht von



$10 \times 2$  oder 20 und Calcium mit einer Atomzahl 20 ein Atomgewicht von  $20 \times 2$  oder 40 besitzt.

6. Nach der ersten Mitteilung beträgt die Größe der Packwirkung für Helium 0.77%, was im Mittel auch die Packwirkung für die ersten 27 Elemente ist; wenn also ein komplizierteres Atom nur aus Heliumgruppen aufgebaut wird, so ist im allgemeinen fast die ganze Packwirkung auf die erste Bildung des Heliumkernes aus 4 Wasserstoffkernen und zwei negativen Elektronen zu erklären, und aus der Zusammenlagerung dieser Heliumkerne zu komplizierteren Atomen ergibt sich fast kein Packeffekt. Nach dieser Anschauung müssen die Heliumkerne sehr viel stabiler sein, als die Kerne der komplizierteren Atome, die sie bilden, so daß ein solches ganz aus Heliumeinheiten bestehendes Atom bei seiner primären Zersetzung Helium und nicht Wasserstoff liefern muß. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Verhalten der radioaktiven Elemente bei ihrem Zerfall. Es ist von Interesse festzustellen, daß die radioaktiven Reihen, die nach unserer heutigen Kenntnis beim Zerfall Helium (also ohne begleitenden  $\beta$ -Zerfall) liefern, zu den geraden Gruppen des periodischen Systems gehören, und demnach zu jenen Gruppen, die in Tabelle 4 als Heliumaggregate bezeichnet sind.

7. Eine Erklärung für das Auftreten von Helium und das Fehlen von Wasserstoff beim Zerfall der radioaktiven Elemente wird gegeben; sie hängt in keiner Weise von einer Theorie über die Struktur dieser Elemente ab, sondern gründet sich ganz auf Stabilitätsbeziehungen.

8. Es ist gezeigt worden, daß das Atomgewicht von Blei aus Radium ein Gewicht haben sollte, das um etwas mehr als 0.0307 geringer ist, als das Gewicht, welches sich aus der Zahl der beim Zerfallsvorgang verlorenen Heliumatome berechnet.

9. Es ist möglich, daß  $H_3$ , das so häufig im Helium-Wasserstoffsystem auftritt, das Nebulium darstellt. TABRY und BUISSON erhielten wenigstens aus Interferenzmessungen an einer Nebuliumlinie das Atomgewicht 2.7, und sie zogen den Schluß, daß das Atomgewicht wahrscheinlich 3 ist.

*Chicago, Ill., U. S. A., Kent Chemical Laboratory of the University of Chicago.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. November 1915.

## Bestimmungen der Kompressibilität disperser Systeme.

VON ARNE WESTGREN.

Mit 3 Figuren im Text.

Die Kompressibilität eines Kolloids kann in zweierlei Weise ermittelt werden, teils indirekt durch Beobachtung der zeitlichen lokalen Konzentrationsschwankungen innerhalb desselben, teils auch direkt durch Bestimmung der Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration, welche für Systeme mit gleich großen Teilchen am besten durch Feststellung der Verteilung derselben, sobald diese bis zum Gleichgewicht sedimentiert sind, ausgeführt wird. Diese beiden Wege verfolgend bin ich zu Ergebnissen gelangt, die miteinander in Widerspruch stehen.<sup>1</sup>

Anfänglich glaubte ich denselben durch die Annahme von zwischen den Teilchen wirkenden hydrodynamischen Fernkräften erklären zu können, die sich bei der indirekten Bestimmung zu erkennen geben, nicht aber bei der anderen. Von autoritativer sachverständiger Seite<sup>2</sup> von der Unhaltbarkeit dieser Hypothese überzeugt, sah ich die Unvereinbarkeit der Ergebnisse ein, und es wurde mir klar, daß entweder die eine oder die andere Bestimmung mit einem Fehler behaftet sein mußte. Die direkte Methode schien mir einwandfrei, und ich habe daher eine Revision der indirekten Bestimmungsweise vorgenommen. Diese hat zu dem Resultat geführt, daß die von THE SVEDBERG angegebene Methode zur Bestimmung der Kompressibilität disperser Systeme nicht ganz einwandfrei ist.

Über diese Untersuchung soll im folgenden berichtet werden. Ehe ich dazu übergehe, erachte ich es jedoch für geeignet, eine

<sup>1</sup> Vgl. *Arkiv för mat., astr. och fysik*, utg. af K. Syvenska Vetenskapsakad., Stockholm, Bd. 9 (1913), Nr. 5, 28; Inaugural-Dissertation, Uppsala und Stockholm (1915) S. 117.

<sup>2</sup> M. v. SMOLUCHOWSKI, *Prace matematyczno fizyczne* Warschau 1914. In diesem Zusammenhang fühle ich mich auch verpflichtet, Herrn Prof. Dr. C. W. OSEEN, Uppsala, für wertvollen Aufschluß meinen ergebenen Dank auszusprechen.



kurze Beschreibung der SVEDBERGSchen Methode sowie der damit von SVEDBERG, INOUE und mir erhaltenen Ergebnisse mitzuteilen. Da in meinen früheren Aufsätzen der Widerspruch zwischen den direkt und indirekt gewonnenen Ergebnissen kaum bindend und einwandfrei auseinandergesetzt worden ist, halte ich es auch für nötig, den Beweis dafür neu wiederzugeben, wobei aus den Versuchsergebnissen ein Beispiel gewählt werden wird, das den erwähnten Gegensatz in überzeugender Weise darlegt.

### Theoretische Grundlage der indirekten Methode.

Die Zahl der Moleküle innerhalb eines geometrisch begrenzten Volumens eines Gases ist bekanntlich nie konstant, sondern vielmehr ständig Variationen unterworfen. Da diese Konzentrationschwankungen als spontane Verdichtungen und Verdünnungen anzusehen sind, müssen sie, wie ersichtlich, von der Kompressibilität des Gases abhängig sein.

Von molekularkinetischem Gesichtspunkte aus besteht die Bedingung der Gültigkeit des BOYLE-MARIOTTESchen Gesetzes für ein Gas darin, daß die Radien der Wirkungssphäre der Moleküle im Verhältnis zu deren mittlerem Abstand klein sind. In diesem Fall ist die Molekularbewegung ganz unregelmäßig und den gewöhnlichen Wahrscheinlichkeitsgesetzen unterworfen. Es muß demnach auch möglich sein, die daraus resultierenden Konzentrationschwankungen zu berechnen. Sind jedoch Zentralkräfte zwischen den Molekülen mit im Spiele, oder sind deren Volumina nicht im Verhältnis zum Gesamtvolumen klein, so beeinflussen diese Faktoren die örtliche Verteilung der Moleküle und machen sie von der beim idealen Gaszustand auftretenden verschieden.

Es gebührt M. v. SMOLUCHOWSKI<sup>1</sup> das Verdienst, die mathematische Erörterung dieses Problems zuerst gegeben und auf seine große Bedeutung für die Entropie und den Gültigkeitsbereich der Zustandsgleichung eines Gases hingewiesen zu haben. Er hat analytische Ausdrücke für die örtliche Verteilung der Moleküle in einer Gasmasse unter Voraussetzung der Gültigkeit der Gesetze für ein ideales Gas aufgestellt und für den Fall, daß dieselben nicht gültig sein sollten, auch Formeln gefunden, die es gestatten, auf den Grad der Abweichung des Gases vom idealen Zustand Schlüsse zu ziehen. Seine Resultate hat er zum Teil nur brieflich an THE SVEDBERG mit-

<sup>1</sup> Festschrift, L. BOLTZMANN gewidmet, Leipzig 1904, S. 626; *Bull. de l'acad. de Cracovie, Cl. sc. math. et nat.* (1907), 1057; *Ann. d. Phys.* [4] 25 (1908), 205.

geteilt, und die Ableitung derselben ist nie veröffentlicht worden; es schien deshalb RICHARD LORENZ und W. EITEL<sup>1</sup> neuerdings von Interesse, die Rechnung ausführlich durchzuführen, wobei sich ihre im folgenden mitgeteilten Ergebnisse mit den von v. SMOLUCHOWSKI gefundenen als völlig identisch erwiesen haben.

Der Momentanwert  $n$  der Molekülzahl in einem begrenzten Volumen einer Gasmasse schwankt um einen Mittelwert  $\nu$  herum. Die relative, momentane Abweichung oder, mit Benutzung des von LORENZ und EITEL vorgeschlagenen Ausdruckes, der „Abweichungsgrad“ ist:

$$\delta = \frac{n - \nu}{\nu}.$$

Der Mittelwert der numerischen Werte sämtlicher  $\delta$  sei  $\bar{\delta}$ . Es ist dann nach v. SMOLUCHOWSKI:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\pi \nu}},$$

wenn  $\nu$  eine große Zahl ist, und:

$$\bar{\delta} = \frac{2 \nu^k \cdot e^{-\nu}}{k!},$$

wenn  $\nu$  eine kleine Zahl ist.

$k$  ist die größte ganze Zahl, welche gleich oder kleiner als  $\nu$  ist.

Befindet sich das Gas nicht im idealen Zustand, so ist, wenn seine wirkliche Kompressibilität mit  $\beta$  und die bei Gültigkeit des BOYLE-GAY-LUSSACschen Gesetzes bestehende mit  $\beta_0$  bezeichnet werden:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\pi \nu}} \sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$$

unter der Voraussetzung, daß  $\nu$  groß ist. Ist  $\nu$  eine kleine Zahl, so gilt — nach v. SMOLUCHOWSKI wenigstens annäherungsweise — der Ausdruck:

$$\bar{\delta} = \frac{2 \nu^k e^{-\nu}}{k!} \sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}} \quad (1)$$

Ist das BOYLESche Gesetz für das Gas gültig, mit anderen Worten, ist die Molekularbewegung ganz unregelmäßig, so kann man, wie v. SMOLUCHOWSKI gezeigt hat, die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens von  $n$  Molekülen innerhalb eines bestimmten Volumens durch folgende Formel ausdrücken:

$$W = \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!} \quad (2)$$

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 87 (1914), 293 u. 434.



### Die Anwendung der Betrachtungen v. Smoluchowskis auf kolloide Systeme und frühere Versuche zur Bestimmung ihrer Kompressibilität.

Eine experimentelle Prüfung der oben mitgeteilten Formeln läßt sich zurzeit für Gasmoleküle natürlich nicht durchführen. In einer seiner späteren Arbeiten deutet jedoch v. SMOLUCHOWSKI die Möglichkeit an, daß dieselben mit Erfolg auf kolloide Systeme bezogen werden können.

Ohne hiervon Kenntnis zu haben, war aber schon vorher THE SVEDBERG<sup>1</sup> auf denselben Gedanken gekommen, und er begründete mit Hilfe der Theorien von v. SMOLUCHOWSKI eine einfache Methode zur Prüfung des BOYLESchen Gesetzes für kolloide Lösungen. Die Richtigkeit dieser Methode ruht auf der Voraussetzung, daß zwischen Molekülen und größeren sichtbaren Teilchen kein prinzipieller Unterschied besteht, eine Annahme, deren Richtigkeit nunmehr als endgültig bewiesen betrachtet werden kann.

Die experimentelle Ausbildung der Methode gestaltete sich sehr einfach. Wie bei dem von SIEDENTOPF und ZSIGMONDY angegebenen Verfahren zur Bestimmung der durchschnittlichen Teilchengröße eines Kolloids wurde mit Benutzung des von ihnen konstruierten Ultramikroskops die Zahl der in regelmäßigen Zeitintervallen in dem vom Spalt und einer Okularblende „optisch“ begrenzten Volumen eines Kolloids auftretenden Teilchen notiert. Um eine regelmäßig intermittente Beleuchtung zu erhalten, war in die Bahn des in die Küvette einfallenden Lichtbündels eine Scheibe eingeschaltet, die mittels eines Elektromotors oder eines Uhrwerkes in Rotation gehalten werden konnte und die mit vier sektorialen äquidistanten Ausschnitten versehen war. Bezüglich der Einzelheiten der experimentellen Anordnung sei auf die Originalabhandlungen verwiesen.

Nach dieser Methode arbeitend hat THE SVEDBERG, teils allein,<sup>2</sup> teils zusammen mit KATSUJI INOUE<sup>3</sup>, Untersuchungen an Gold- und Gummigutthydrosolen angestellt, die ich auf seine Anregung hin an ähnlichen Lösungen von Quecksilber, Schwefel und Selen sowie an Emulsionen von Rizinusöl und Wollfett fortgesetzt habe.<sup>4</sup> In den ersten orientierenden Versuchen von THE SVEDBERG wurde

<sup>1</sup> *Zeitschr. f. phys. Chem.* **73** (1910), 547. Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, S. 96.

<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> *Zeitschr. f. phys. Chem.* **77** (1911), 145.

<sup>4</sup> *Zeitschr. f. phys. Chem.* **83** (1913), 151.

gefunden, daß ein kolloides System bei hinreichender Verdünnung sich wie ein ideales Gas verhält, indem  $\beta/\beta_0$  gleich Eins befunden wurde. Bei steigender Konzentration nahm jedoch  $\beta/\beta_0$  immer mehr ab. Als Aufgabe der weiteren Untersuchung wurde die Erörterung teils der Frage, ob Zusätze von kristalloiden oder kolloiden Fremdstoffen den Wert von  $\beta/\beta_0$  beeinflussen, teils der Frage nach einer Beziehung zwischen  $\beta/\beta_0$ , Konzentration, Teilchengröße und Natur der dispersen Phase aufgestellt. Jene Frage konnte durch die Arbeiten von SVEDBERG und INOUE in verneinendem Sinne beantwortet werden; Zusätze von Elektrolyten (HCl und NaOH), Harnstoff, Rohrzucker, Gelatine oder Gelatine + Schwefelsäure zeigten innerhalb der Fehlergrenze keinen Einfluß auf  $\beta/\beta_0$ . Die Bearbeitung des letzteren Problems wurde mir von Prof. SVEDBERG freundlichst überlassen.

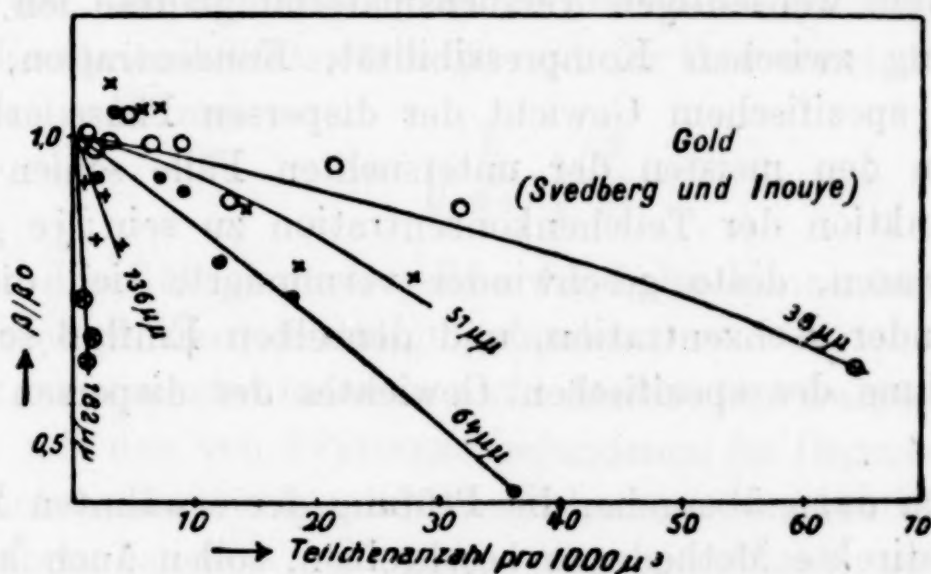


Fig. 1.

Für diese Untersuchung wurden als Beobachtungsmaterial solche Kolloide gewählt, von denen Sole mit möglichst gleichgroßen Teilchen und von in einfachster Weise zu variierendem Dispersitätsgrad erhalten werden konnten.

Da diese Methode zur Bestimmung der Kompressibilität, wie im folgenden dargelegt werden wird, wenn die Teilchen, in größeren Mengen vorhanden sind, zu unrichtigen Werten führte, halte ich es für unnötig, die Resultate in extenso mitzuteilen. Ich begnüge mich daher damit, die Werte für nur einen Stoff, die als typisch angesehen werden können, wiederzugeben und wähle dazu diejenigen, die SVEDBERG und INOUE durch Untersuchung von Goldhydrosolen gefunden haben. Diese Werte sind in Tab. 1 eingetragen und in Fig. 1 graphisch wiedergegeben.  $m$  bezeichnet die Teilchenzahl pro  $1000 \mu^3$  und  $d$  den Teilchendurchmesser.



Tabelle 1.

(SVEDBERG und INOUE.)

$d = 38 \mu\mu$		$d = 51 \mu\mu$		$d = 64 \mu\mu$		$d = 136 \mu\mu$		$d = 182 \mu\mu$	
$m$	$\beta/\beta_0$	$m$	$\beta/\beta_0$	$m$	$\beta/\beta_0$	$m$	$\beta/\beta_0$	$m$	$\beta/\beta_0$
0.3	0.92	2.8	1.09	1.8	0.93	0.9	0.93	0.8	0.74
0.7	1.05	5.6	1.05	3.6	1.04	1.9	0.83	1.1	0.64
1.3	1.01	7.0	1.05	7.2	0.93	2.5	0.90	1.6	0.68
2.2	0.99	14.0	0.88	9.0	0.91	3.8	0.82		
3.2	0.99	18.6	0.79	12.0	0.80				
4.3	1.04	27.9	0.77	18.0	0.74				
6.5	0.98			36.0	0.41				
9.2	0.99								
12.9	0.90								
21.5	0.94								
32.2	0.87								
64.5	0.61								

Aus dem weitläufigen Versuchsmaterial glaubte ich einen Zusammenhang zwischen Kompressibilität, Konzentration, Teilchengröße und spezifischem Gewicht der dispersen Phase erkennen zu können. In den meisten der untersuchten Fälle schien  $\beta/\beta_0$  eine lineare Funktion der Teilchenkonzentration zu sein; je größer die Teilchen waren, desto geschwinder verminderte sich dieser Wert mit steigender Konzentration, und denselben Einfluß schien auch eine Zunahme des spezifischen Gewichtes der dispersen Phase zu haben.

Ehe ich dazu übergehe, die Prüfung der erwähnten Ergebnisse durch die direkte Methode zu beschreiben, sollen auch kurz einige von anderen Forschern ausgeführte Untersuchungen über die lokalen Konzentrationsschwankungen eines Kolloids erwähnt werden.

Außer von SVEDBERG, INOUE und mir sind experimentelle Untersuchungen auf diesem Gebiete auch von B. ILJIN<sup>1</sup> und von RICHARD LORENZ und W. EITEL<sup>2</sup> ausgeführt worden. Als Beobachtungsmaterial dienten dem ersteren Forscher Gummiguttsole, deren Dispersitätsgrad und absolute Teilchenkonzentration edoch nicht bestimmt wurden, weshalb seine Untersuchung nur von geringerem Interesse ist. LORENZ und EITEL haben hingegen mit Tabakrauch gearbeitet. Ihre Ergebnisse stehen mit den oben mitgeteilten in gutem Einklang. ILJIN, der vermutlich Kolloide von geringer Konzentration beobachtet hat — Mikroskopobjektiv ZEISS A,

<sup>1</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges.; Phys. Tl. 43 (1912), 134; Zeitschr. f. phys. Chem. 83 (1913), 592.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 87 (1914), 357.

Okular 4 — hat das Verhältnis  $\beta/\beta_0$  nahe Eins gefunden, und LORENZ und EITEL haben eine mit wachsender Konzentration immer größer werdende Abweichung der  $\beta/\beta_0$ -Werte von der Einheit ganz im Sinne der SVEDBERGSchen Resultate erhalten.

Neulich hat auch CONSTANTIN<sup>1</sup> eine kurze Mitteilung über eine Prüfung von v. SMOLUCHOWSKIS Konzentrationsschwankungsformeln veröffentlicht. Dazu wurden photographische Aufnahmen benutzt, die er zur Feststellung der Teilchenverteilung konzentrierter gleichförmiger Gummiguttemulsionen angefertigt hatte. Nach CONSTANTIN hat diese Untersuchung die volle Gültigkeit der oben mitgeteilten Formel

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\pi v}}$$

für Konzentrationen bis auf 0.5 Volumprozent ergeben, und beim Einsetzen der von ihm aus dem Sedimentationsgleichgewicht ermittelten Kompressibilitätswerte ( $\beta$ ) und der theoretisch berechneten  $\beta_0$ -Werte in die Formel

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\pi v}} \sqrt{\frac{\beta}{\beta_0}}$$

hat er auch die Gültigkeit derselben für hohe Konzentrationen (bis auf 6.75 Volumprozent) bestätigt gefunden.

CONSTANTIN scheint indessen nicht beachtet zu haben, daß seine Ergebnisse mit den von SVEDBERG gefundenen im Gegensatz stehen.

Nach letzterem würden die Abweichungen von den idealen Gasgesetzen schon bei weit geringeren Konzentrationen auftreten; so haben SVEDBERG und KATSUJI INOUE z. B. für eine Gummiguttemulsion von der Teilchengröße  $d = 0.4 \mu$   $\beta/\beta_0 = 0.4$  bei der Konzentration 0.04 Volumprozent gefunden.

In einer früheren Arbeit habe ich die Richtigkeit der nach der SVEDBERGSchen Methode gefundenen Resultate gegenüber den CONSTANTINSchen zu vindizieren versucht.<sup>2</sup> Meine Annahme hat sich jedoch als unhaltbar erwiesen, und zwar geht aus meiner letzten Untersuchung unzweideutig hervor, daß CONSTANTINS Versuche in der Tat zu richtigen Ergebnissen geführt haben, während die von SVEDBERG, INOUE und mir gefundenen jedenfalls mit einem Fehler behaftet sind.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 158 (1914), 1341.

<sup>2</sup> Untersuchungen über die BROWNSche Bewegung besonders als Mitte zur Bestimmung der AVOGADROSchen Konstante, Inaugural-Dissertation, Uppsala und Stockholm 1915. S. 116.



**Die direkte Methode und ein Vergleich der durch sie erhaltenen Ergebnisse mit den durch die Konzentrationsschwankungen gefundenen Resultaten.**

Wenn die Teilchen in einem dispersen System, die sämtlich das scheinbare Gewicht  $k$  besitzen, bis zum Gleichgewicht sedimentiert sind, so ergibt sich nach PERRIN<sup>1</sup> der Zusammenhang des osmotischen Drucks,  $p$ , in der Höhe  $h$  über dem Boden mit der Konzentration  $m$  in derselben Horizontalschicht und  $h$  durch den Ausdruck

$$-dp = km dh \quad (3)$$

Nach der Definition des Kompressibilitätsbegriffes haben wir  $\beta = \frac{1}{m} \frac{dm}{dp}$  und können also die Abhängigkeit der Teilchenverteilung von der Kompressibilität des Systems bei der Konzentration  $m$  durch die Formel

$$\beta = - \frac{1}{km^2} \frac{dm}{dh} \quad (4)$$

ausdrücken. Umgekehrt ist es mit Hilfe dieser Gleichung möglich, die Kompressibilität bei verschiedenen Konzentrationen aus einer experimentellen Bestimmung der Schwereverteilung der Teilchen zu ermitteln.

Bei den vielen Bestimmungen von Sedimentationsgleichgewichten in praktisch gleichförmigen Kolloiden, die ich angestellt habe, hat es sich ohne Ausnahme gezeigt, daß dieselben in gutem Einklang mit der wohlbekannten EINSTEINSchen Formel für die Schwereverteilung der Teilchen

$$m = m_0 e^{-\frac{N}{RT} kh} \quad (5)$$

stehen. In diesem Ausdruck bedeutet  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur des Systems,  $N$  die AVOGADROSche Konstante,  $m_0$  die Teilchenzahl pro Volumeinheit in der Bodenschicht und  $m$  die Teilchenzahl pro Volumeinheit in der Höhe  $h$ . Da diese Formel nur unter der Voraussetzung der Gültigkeit des BOYLESchen Gesetzes für das Kolloid gilt, so erhellt daraus, daß die von mir untersuchten kolloiden Systeme innerhalb des beobachteten Konzentrationsintervalls die nach diesem Gesetz zu erwartende Kompressibilität haben.

Die beiden Methoden zur Ermittlung der Kompressibilität

<sup>1</sup> Die Atome, Dresden und Leipzig 1914. S. 84.

scheinen also verschiedene Resultate zu geben. Die Frage ist nur, ob die Bestimmung der Schwereverteilung hinreichend genau ist, um eine unbestreitbare Unvereinbarkeit der Ergebnisse zu beweisen. Um dies zu entscheiden, wollen wir die Resultate näher analysieren und miteinander vergleichen.

Gehen wir zu diesem Zweck vom BOYLESchen Gesetz aus, das in folgender Form geschrieben werden kann

$$p = \frac{RT}{N} m.$$

Daraus ergibt sich gemäß der Definition der Kompressibilität

$$\beta_0 = \frac{1}{\frac{RT}{N} m}. \quad (6)$$

Durch Kombination von (4) und (6) erhalten wir

$$\frac{\beta}{\beta_0} = - \frac{RT}{N} \frac{1}{k m} \frac{d m}{d h} \quad (7)$$

Durch Einsetzen von experimentell bestimmten zusammengehörenden  $\beta/\beta_0$  und  $m$ -Werten in diesen Ausdruck werden  $dm/dh$ -Werte oder Tangenten in gewissen Punkten der Schwereverteilungskurve erhalten. Diese können dann mit den Tangenten in entsprechenden Punkten der direkt gefundenen Verteilungskurve verglichen werden, woraus man ersehen würde, daß die Ergebnisse der verschiedenen Methoden sich miteinander nicht vereinen lassen.

Übersichtlicher und deutlicher wird jedoch der Gegensatz zwischen den Resultaten dadurch dargetan, daß wir einen einfachen Zusammenhang zwischen den nach der indirekten Methode gewonnenen  $\beta/\beta_0$ -Werten und der Konzentration herauszufinden versuchen, woraus wir in Kombination mit (7) und durch Integration eine Formel für die aus diesen  $\beta/\beta_0$ -Werten resultierende Verteilung der Teilchen aufstellen können. Wie schon erwähnt, hat sich  $\beta/\beta_0$  in den meisten Fällen innerhalb des untersuchten Konzentrationsintervalls als eine annähernd lineare Funktion von  $m$  herausgestellt; gehen wir daher von der Gleichung

$$\frac{\beta}{\beta_0} = 1 - K m \quad (8)$$

aus, die für  $m < m_1$  gültig ist und wo  $K$  eine Konstante darstellt. Aus (7) und (8) ergibt sich

$$1 - K m = - \frac{RT}{N} \frac{1}{k m} \frac{d m}{d h},$$



woraus durch Integration

$$-\int_{m'_0}^m \frac{dm}{(1-Km)m} = \frac{N}{RT} k \int_0^h dh$$

oder

$$\frac{m}{1-Km} = \frac{m'_0}{1-Km'_0} e^{-\frac{N}{RT} kh},$$

was auch explizit für  $m$  folgendermaßen geschrieben werden kann

$$m = \frac{m'_0}{Km'_0 + (1-Km'_0)e^{\frac{N}{RT} kh}} \quad (9)$$

$m'_0$  bedeutet die Bodenkonzentration bei der Verteilung der Teilchen, wenn (8) gültig ist. Wenn die Kompressibilität eines Kolloids eine derartige Funktion der Konzentration ist, wie sie die Gleichung (8) darstellt, kann also die Form der Schwereverteilungskurve durch (9) ausgedrückt werden, vorausgesetzt jedoch, daß  $m'_0 < m_1$ .

Um den Unterschied zwischen der tatsächlich beobachteten exponentialen Verteilung der Teilchen und der aus den indirekt erhaltenen Kompressibilitätswerten zu erwartenden deutlich hervortreten zu lassen, ist es nicht hinreichend nur die Form der beiden Verteilungskurven miteinander zu vergleichen, sondern es muß auch die gegenseitige Lage der Kurven festgestellt werden. Zu diesem Zweck ist es am geeignetsten, den Zusammenhang zwischen den Bodenkonzentrationen eines und desselben Sols bei der einen und der anderen Teilchenverteilung festzustellen.

Ordnen sich die Teilchen eines Systems exponential, d. h. nach der Gleichung (5), oder verteilen sie sich gemäß der Formel (9), so muß doch in beiden Fällen ihre Gesamtzahl dieselbe sein, und es ist daher

$$\int_0^\infty m_0 e^{-\frac{N}{RT} kh} dh = \int_0^\infty \frac{m'_0 dh}{Km'_0 + (1-Km'_0)e^{\frac{N}{RT} kh}},$$

woraus durch Ausführung der Integrationen

$$m'_0 = \frac{1}{K} (1 - e^{-Km_0}) \quad (10)$$

Die Ergebnisse dieser theoretischen Erörterungen können folgendermaßen zusammengefaßt werden. Wenn das BOYLESche Gesetz innerhalb des Konzentrationsintervalls  $m < m_0$  für ein

gleichkörniges Sol gültig ist, so ordnen sich die Teilchen bei Sedimentationsgleichgewicht gemäß der Gleichung

$$m = m_0 e^{-\frac{N}{RT} k h}.$$

Wenn aber die Kompressibilität des Kolloids innerhalb des Intervalls  $m < m_1$  gemäß der Formel  $\beta/\beta_0 = 1 - Km$  von der Konzentration abhängt, so wird der analytische Ausdruck der Schwereverteilung seiner Teilchen

$$m = \frac{m_0'}{Km_0' + (1 - Km_0') e^{\frac{N}{RT} k h}},$$

vorausgesetzt, daß  $m_0' < m_1$ . Der Zusammenhang zwischen den Bodenkonzentrationen in den beiden Fällen ergibt sich aus der Gleichung

$$m_0' = \frac{1}{K} (1 - e^{-Km_0}).$$

Gehen wir nun dazu über, diese Formeln auf das vorliegende experimentelle Material anzuwenden. Wie wir aus Fig. 1 ersehen, haben SVEDBERG und INOUE durch Beobachtung von Konzentrationsschwankungen  $\beta/\beta_0$  bei einer Reihe verschiedener Konzentrationen für ein Goldhydrosol bestimmt, in welchem der Durchmesser der Teilchen im Durchschnitt  $64 \mu\mu$  betrug. Wie aus der Fig. 1 ersichtlich, scheint  $\beta/\beta_0$  eine lineare Funktion zu sein — für  $m < 350$  Teilchen pro  $10^4 \mu^3$  —, die sich annähernd durch die Gleichung  $\beta/\beta_0 = 1 - 0.0017 m$  ausdrücken läßt, wenn  $m$  die Teilchenzahl pro  $10^4 \mu^3$  darstellt. Für ein Sol von fast demselben Dispersitätsgrad (Teilchendurchmesser =  $65 \mu\mu$ , aus der Fallgeschwindigkeit

Tabelle 2.

Höhe in $\mu$	Teilchenzahl pro $10^4 \mu^3$		
	nach Formel (5) ber.	beob.	nach Formel (9) ber.
50	270	271	230
100	195	202	186
150	140	140	147
200	101	110	114
250	72	68	87
300	52	55	65
350	38	38	48
400	27	27	36
450	19	18	26
500	14	15	19



nach dem STOKESSchen Gesetze bestimmt) habe ich die Schwereverteilung der Teilchen bestimmt.<sup>1</sup> In Tab. 2 sind die beobachteten  $m$ -Werte teils mit den nach der Formel (5), teils mit den nach den Formeln (9) und (10) berechneten verglichen.  $m_1 = 350$  und  $m_0' = 230$ ; die Bedingung  $m_0' < m_1$  ist also erfüllt. In Fig. 2 ist die EINSTEINsche Schwereverteilungskurve stark ausgezogen und die nach (9) und (10) erhaltenen gestrichelt gezeichnet, während die experimentell bestimmten  $m$ -Werte als Punkte dargestellt worden sind.

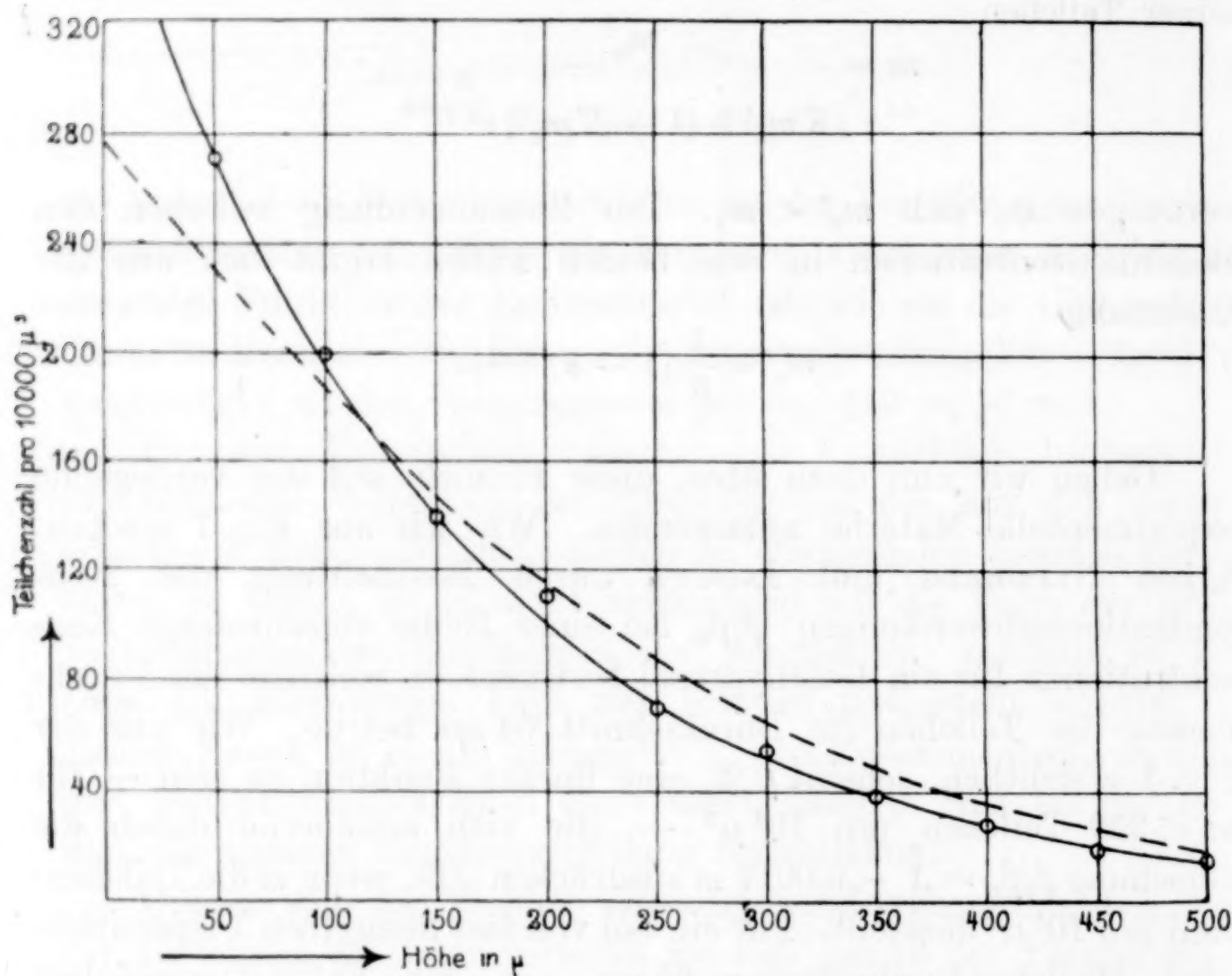


Fig. 2.

Wie aus der Tab. 2 und der Fig. 2 hervorgeht, besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten Konzentrationswerten und den nach der Gleichung (5) berechneten, während der Unterschied zwischen jenen Werten und den aus SVEDBERGS und INOUYES Kompressibilitätsbestimmungen berechneten bedeutend größer ist, als daß derselbe durch Versuchsfehler erklärt werden kann.

Aus seinen Untersuchungen über die Kompressibilität einer Reihe Goldsole von verschiedenem Dispersitätsgrad haben SVEDBERG

<sup>1</sup> Vgl. *Zeitschr. f. phys. Chem.* 89 (1914), 77, Tab. 18. Diss., Uppsala und Stockholm 1915. S. 47, Tab. 18.

und INOUE<sup>1</sup> den Schluß gezogen, daß die Abweichung vom BOYLEschen Gesetz mit steigender Teilchengröße zunimmt. Demgemäß würde die Schwereverteilung der Teilchen bei steigender Größe der letzteren immer mehr von der nach der EINSTEINSchen Formel berechneten abweichen. Bei Prüfung dieser Formel für eine große Menge praktisch gleichförmiger Goldsole, deren Teilchendurchmesser zwischen 65 und 130  $\mu\mu$  variiert wurde, fand ich doch immer eine gute Bestätigung der Formel.

Nun muß aber die Frage beantwortet werden: Sind die von mir bezüglich der Schwereverteilung der Teilchen untersuchten Sole in der Tat so gleichkörnig, daß man aus der Schwereverteilung ihrer Teilchen zuverlässige Schlüsse über die Kompressibilität ziehen kann?<sup>2</sup> In der letzten Zeit habe ich einige durch Zusatz von Keimen hergestellte Sole bezüglich ihrer Gleichförmigkeit geprüft und gefunden, daß die überaus meisten der in denselben vorkommenden Teilchen gleich groß sind.<sup>3</sup> Neben denselben gibt es freilich eine Zahl kleinerer und größerer Teilchen, die jedoch relativ so unbedeutend ist, daß sie auf die Form der Schwereverteilungskurve einen merkbaren Einfluß kaum ausüben können. Die Sole dürften daher für den fraglichen Zweck als praktisch gleichförmig betrachtet werden. Wenn die Ungleichförmigkeit der Sole in Betracht käme, scheint es mir übrigens höchst unwahrscheinlich, daß sie bei allen den untersuchten Solen derart wäre, daß sie den Einfluß der Abweichungen von den idealen Gasgesetzen auf die Schwereverteilung gerade aufheben würde.

Die oben mitgeteilte Beweisführung scheint mir aus diesem Grunde bindend zu sein und die folgende Schlußfolgerung kann daher gezogen werden:

Die Methode zur Bestimmung der Kompressibilität disperser Systeme aus den im Spaltultramikroskop beobachteten Konzentrationsschwankungen ist nicht ganz einwandfrei.

#### **Bestimmungen von Konzentrationsschwankungen**

**innerhalb eines scharf abgegrenzten Volumens eines Hydrosols.**

Wenn man überlegt, welcher Fehler die Ergebnisse bei der SVEDBERGSchen Versuchsanordnung beeinflußt haben könnte, so

<sup>1</sup> *Zeitschr. f. phys. Chem.* **77** (1911), 161.

<sup>2</sup> Vgl. M. VON SMOLUCHOWSKI, *Prace matemat. fizyczne*, Warschau 1914.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* **94** (1916).



kommt einer besonders in Betracht, und zwar die unscharfe Begrenzung des bezüglich der Konzentrationsschwankungen untersuchten Volumens.<sup>1</sup> Teils wegen der Reflexion der Teilchen, teils wegen mangelhafter Strahlenvereinigung des Lichtbündels, bildet sich auf beiden Seiten des Spaltbildes in der Ultramikroskopkuvette ein Lichthof, dessen Helligkeit genügt, um die darin vorkommenden Teilchen sichtbar zu machen, falls dieselben sehr hell sind, wie im vorliegenden Fall.<sup>2</sup> Im Mikroskop sieht man daher neben den intensiv leuchtenden Teilchen, die sich in der Mitte des Lichtbündels befinden, auch solche von geringerer Lichtstärke außerhalb derselben.

Um eine genaue Abgrenzung des beobachteten Volumens zu erzielen, wurde das Prinzip der „optischen“ Tiefenbegrenzung aufgegeben und statt dieser eine mechanische Abgrenzung eingeführt.<sup>3</sup> In diesem Fall ist es freilich möglich, daß die Bewegung der Teilchen von der festen Begrenzung beeinflußt wird; daß die Größe der Konzentrationsschwankungen jedoch von diesen Bewegungsänderungen unabhängig ist, wird unten gezeigt werden.

Mit Pizein wurde ein Deckgläschen so an einen Objektträger gekittet, daß eine sehr dünne mikroskopische Kammer ( $2\text{--}10\mu$ ) entstand, die an einer Seite offen war. An dieser Öffnung wurde ein Tropfen des zu untersuchenden Sols gebracht, der durch die Kapillarkräfte sofort in die Kammer hineingezogen wurde. Die Öffnung wurde dann mit etwas Wachs geschlossen.

Das Präparat wurde dann mit Hilfe eines Kardiodkondensors im Mikroskop untersucht, wobei ein Objektiv (ZEISS Apochr. 3 mm) in Kombination mit einem schwachen Okular benutzt wurde, so daß die Sehtiefe größer als der Abstand zwischen den Glaswänden der mikroskopischen Kammer war.<sup>4</sup> Durch Einlegen von Blenden ins Okular, deren Größe so angepaßt wurde, daß höchstens 10 Teilchen

<sup>1</sup> Vgl. THE SVEDBERG, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **77** (1911), 148. Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912. S. 149.

<sup>2</sup> Vgl. R. ZSIGMONDY und W. BACHMANN, *Kolloid-Zeitschr.* **14** (1914), 291; A. WESTGREN, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **89** (1914), 63.

<sup>3</sup> Nach v. SMOLUCHOWSKI sind auch in diesem Fall seine Formeln gültig. Vgl. THE SVEDBERG und KATSUJI INOUE, *Zeitschr. f. phys. Chem.* **77** (1911), 149.

<sup>4</sup> Eine derartige Kombination gibt selbstverständlich keine so gute Strahlenvereinigung, wie die von SIEDENTOPF konstruierte Quarzkammer. Eine große Helligkeit der Beleuchtung war jedoch gar nicht erwünscht und ich konnte mich davon überzeugen, daß trotz Anwendung eines Deckglases aus Glas die Einzelteilchen genügend scharf erschienen.

gleichzeitig gesehen werden konnten, wurde das beobachtete Volumen seitwärts abgegrenzt. Die innerhalb dieses Volumens beobachteten Teilchenzahlen wurden in äquidistanten Zeitintervallen (etwa 1 Sek.) nach dem Takt eines Metronoms notiert.

Durch diese Anordnung wurde erreicht, daß sämtliche im Gesichtsfeld vorkommenden Teilchen gleich hell leuchteten. Außerdem verliefen die Konzentrationsschwankungen sehr langsam, wodurch es leicht war, die Teilchenzahl in einem gewissen Augenblick richtig zu erhaschen.

Die Größe des beobachteten Raumes wurde in üblicher Weise ermittelt, d. h. der Durchmesser des von der kreisförmigen Blende begrenzten Gebietes wurde an einem Objektmikrometer gemessen und der Abstand zwischen den Glaswänden der mikroskopischen Kammer wurde mit Hilfe der Mikrometerschraube des Mikroskops bestimmt. Im letzteren Fall wurde auf die den Wänden anhaftenden Verunreinigungen unter Benutzung eines Beobachtungssystems mit kleiner Sehtiefe scharf eingestellt. Bei dieser Bestimmung der Dicke des Präparats wurde natürlich auch darauf Rücksicht genommen, daß der an der Teilung der Mikrometerschraube abgelesene Abstand mit dem Lichtbrechungsindex von Wasser ( $\frac{4}{3}$ ) zu multiplizieren und mit dem Brechungsindex einer eventuellen Immersionsflüssigkeit zu dividieren ist, um einen richtigen Wert zu geben. Das Produkt aus der durch die Okularblende begrenzten Ebene des Präparats und der Dicke desselben ergibt, wie ersichtlich, das gesuchte Volumen.

In der beschriebenen Weise wurden drei nach der ZSIGMONDYSchen Keimmethode<sup>1</sup> hergestellte Goldhydrosole untersucht. Mit Absicht wurden grobdisperse Systeme gewählt, weil bei diesen SVEDBERG und INOUE die größten Abweichungen vom BOYLESchen Gesetz fanden. Bei großer Konzentration der Sole zeigten die Teilchen Neigung, an den Wänden der Kammer zu haften. Um diesem Übelstand abzuhelpen, wurden sie mit einer großen Menge sehr reinen Wassers (unter Anwendung eines Goldkühlers destilliert) verdünnt, wonach ich sie sich absetzen ließ. Nachdem die Teilchen am Boden des Gefäßes angehäuft waren, wurde das darüber stehende Wasser abpipettiert. Dadurch wurden sehr konzentrierte und elektrolyt-freie grobdisperse Systeme erhalten, die auch in den dünnen mikroskopischen Kammern große Beständigkeit zeigten.

Bei der Sedimentation, die in einem Zimmer von konstanter Temperatur vorstatten ging, konnte die Verschiebung der oberen

<sup>1</sup> Modifikation von DOERINCKEL, *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 344.



Grenze des herabsinkenden Teilchenhaufens gemessen werden und so die Fallgeschwindigkeit der Teilchen festgestellt werden.<sup>1</sup> Aus diesem Wert wurde der Teilchendurchmesser nach dem STOKESSchen Gesetz berechnet.

Die Oberfläche des fallenden Teilchenhaufens, die mit einer Geschwindigkeit von mindestens 1 cm pro Tag hinuntersank, wurde während des Falls nicht unschärfer als man aus der Teilchendiffusion ungefähr erwarten konnte, ein Umstand, der für die Gleichförmigkeit der Sole spricht.

Zur Herstellung derselben wurden eine Goldchlorwasserstoffsäurelösung, deren Gehalt an Gold 1 g/Liter betrug, eine Keimflüssigkeit und 30%iges Wasserstoffperoxyd (Mercks Perhydrol) verwendet.

Die Beobachtungsergebnisse werden im folgenden mitgeteilt.  $\beta/\beta_0$  ist nach der Formel (1), die relative Häufigkeit und  $\delta_{\text{ber.}}$  unter Voraussetzung der Gültigkeit des BOYLESchen Gesetzes nach (2) und (1) bzw. berechnet worden.<sup>2</sup>  $m$  bezeichnet die Teilchenzahl pro  $10^4 \mu^3$ .  $d$  ist der Abstand zwischen den Glaswänden des beobachteten Raumes und  $f$  das von der Okularblende begrenzte Gebiet in der beobachteten Ebene.

#### Goldhydrosol I.

40.0 ccm  $\text{HAuCl}_4$  } mit ein paar Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei  
20.0 „ Keimflüssigkeit } Zimmertemperatur reduziert.

Fallgeschwindigkeit bei  $16.7^\circ$ :  $14.4 \cdot 10^{-6}$  cm/sec.

Teilchendurchmesser:  $125 \mu\mu$ .

$d = 4.8 \mu$ .  $f = 32 \mu^2$ .  $m = 127$ .

$n$	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$v$	$\delta$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	173	0.150	0.151	1.892	0.572	0.571	1.004
1:	334	0.290	0.286				
2:	308	0.267	0.270				
3:	193	0.167	0.170				
4:	98	0.085	0.080				
5:	34	0.030	0.031				
6:	11	0.010	0.010				
7:	4	0.003	0.003				
	1155						

<sup>1</sup> Zur Kontrolle wurde eine Messung der Fallgeschwindigkeit nach einer von mir vorher beschriebenen<sup>2</sup> Methode bestimmt. Die Ergebnisse stimmten gut überein. Vgl. *Zeitschr. f. phys. Chem.* 89 (1914), 72.

<sup>2</sup> Über die Auswertung der Beobachtungen vgl. näher THE SVEDBERG, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 73 (1910) und R. LORENZ und W. EITEL, *Z. anorg. Chem.* 87 (1914), 365.

$d = 2.3 \mu. \quad f = 60 \mu^2. \quad m = 134.$ 

$n$	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$\nu$	$\delta$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	147	0.147	0.153	1.877	0.570	0.575	0.984
1:	297	0.297	0.287				
2:	289	0.289	0.270				
3:	137	0.137	0.169				
4:	77	0.077	0.079				
5:	39	0.039	0.030				
6:	10	0.010	0.009				
7:	4	0.004	0.003				
	1000						

 $d = 2 \mu. \quad f = 15 \mu^2. \quad m = 710.$ 

$n$	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$\nu$	$\delta$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	180	0.124	0.118	2.138	0.551	0.539	1.043
1:	363	0.250	0.252				
2:	394	0.272	0.269				
3:	248	0.172	0.192				
4:	156	0.107	0.103				
5:	73	0.050	0.044				
6:	24	0.016	0.016				
7:	7	0.005	0.005				
8:	2	0.001	0.001				
	1447						

 $d = 2 \mu. \quad f = 15 \mu^2. \quad m = 725.$ 

$n$	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$\nu$	$\delta$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	185	0.113	0.114	2.168	0.539	0.537	1.009
1:	366	0.236	0.247				
2:	453	0.290	0.269				
3:	248	0.160	0.195				
4:	178	0.115	0.106				
5:	87	0.056	0.046				
6:	21	0.013	0.017				
7:	17	0.005	0.005				
8:	2	0.001	0.001				
	1557						

## Goldhydrosol II.

40.0 ccm  $\text{HAuCl}_4$ 

5.0 „ Keimflüssigkeit

} wie Goldhydrosol I reduziert.

Fallgeschwindigkeit bei  $17.0^\circ$ :  $29.0 \cdot 10^{-6}$  cm/sec.Teilchendurchmesser:  $177 \mu\mu$ . $d = 4.7 \mu. \quad f = 129 \mu^2. \quad m = 44.$ 

$n$	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$\nu$	$\delta$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	73	0.072	0.072	2.649	0.500	0.497	1.009
1:	191	0.187	0.190				
2:	259	0.254	0.249				
3:	225	0.220	0.219				
4:	140	0.137	0.145				
5:	69	0.068	0.076				
6:	40	0.039	0.035				
7:	18	0.018	0.013				
8:	5	0.005	0.004				
9:	1	0.001	0.001				
	1021						



$$d = 8.7 \mu. \quad f = 60 \mu^2. \quad m = 53.$$

$n$	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$\nu$	$\bar{\delta}$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	106	0.075	0.068	2.697	0.489	0.490	0.997
1:	241	0.171	0.181				
2:	340	0.241	0.245				
3:	307	0.217	0.220				
4:	213	0.151	0.149				
5:	134	0.095	0.080				
6:	55	0.039	0.036				
7:	13	0.009	0.014				
8:	3	0.002	0.005				
	<hr/> 1412						

$$d = 4.7 \mu. \quad f = 60 \mu^2. \quad m = 68.$$

$n$	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$\nu$	$\bar{\delta}$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	128	0.156	0.154	1.874	0.578	0.576	1.007
1:	234	0.285	0.288				
2:	211	0.257	0.270				
3:	142	0.173	0.168				
4:	77	0.093	0.079				
5:	25	0.030	0.029				
6:	4	0.005	0.009				
	<hr/> 821						

$$d = 6.7 \mu. \quad f = 32 \mu^2. \quad m = 129.$$

$n$	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$\nu$	$\bar{\delta}$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	78	0.085	0.076	2.584	0.508	0.505	1.014
1:	155	0.168	0.196				
2:	265	0.288	0.253				
3:	190	0.206	0.217				
4:	113	0.122	0.141				
5:	72	0.078	0.072				
6:	33	0.036	0.033				
7:	11	0.012	0.012				
8:	4	0.004	0.004				
9:	1	0.001	0.001				
	<hr/> 922						

$$d = 6.7 \mu. \quad f = 15 \mu^2. \quad m = 183.$$

$n$	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$\nu$	$\bar{\delta}$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	203	0.183	0.160	1.829	0.611	0.587	1.083
1:	299	0.270	0.294				
2:	296	0.267	0.269				
3:	176	0.159	0.164				
4:	79	0.071	0.075				
5:	40	0.036	0.027				
6:	13	0.012	0.008				
7:	2	0.002	0.002				
	<hr/> 1108						

## Goldhydrosol III.

40.0 ccm  $\text{HAuCl}_4$  } wie Goldhydrosol I reduziert.  
 2.5 „ Keimflüssigkeit }

Fallgeschwindigkeit bei  $17.0^\circ$ :  $44.4 \cdot 10^{-6}$  cm/sec.

Teilchendurchmesser:  $220 \mu\mu$ .

$d = 2.7 \mu$ .  $f = 291 \mu^2$ .  $m = 26$ .

n	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$\nu$	$\delta$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	170	0.126	0.137	1.987	0.542	0.544	0.993
1:	391	0.296	0.272				
2:	333	0.246	0.271				
3:	282	0.208	0.180				
4:	116	0.085	0.089				
5:	40	0.029	0.035				
6:	15	0.011	0.012				
7:	4	0.002	0.003				
	1351						

$d = 8.7 \mu$ .  $f = 32 \mu$ .  $m = 48$ .

n	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$\nu$	$\delta$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	268	0.228	0.238	1.439	0.662	0.684	0.936
1:	399	0.339	0.342				
2:	309	0.271	0.247				
3:	146	0.124	0.118				
4:	44	0.037	0.044				
5:	9	0.008	0.013				
6:	3	0.003	0.003				
	1178						

$d = 3.3 \mu$ .  $f = 129 \mu^2$ .  $m = 60$ .

n	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$\nu$	$\delta$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	104	0.081	0.076				
1:	265	0.206	0.195	2.586	0.524	0.504	1.080
2:	320	0.249	0.252				
3:	247	0.192	0.217				
4:	170	0.132	0.141				
5:	114	0.088	0.073				
6:	50	0.039	0.032				
7:	14	0.011	0.011				
8:	3	0.002	0.004				
	1287						

$d = 6.7 \mu$ .  $f = 60 \mu^2$ .  $m = 80$ .

n	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$\nu$	$\delta$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	40	0.042	0.042	3.160	0.439	0.445	0.975
1:	111	0.118	0.134				
2:	182	0.193	0.212				
3:	206	0.218	0.223				
4:	192	0.203	0.176				
5:	115	0.122	0.111				
6:	63	0.067	0.059				
7:	25	0.027	0.027				
8:	7	0.008	0.010				
9:	2	0.002	0.004				
10:	1	0.001	0.001				
	944						



$$d = 6.7 \mu. \quad f = 15 \mu^2. \quad m = 287.$$

$n$	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$\nu$	$\bar{\delta}$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	56	0.052	0.057	2.866	0.460	0.468	0.968
1:	165	0.152	0.163				
2:	284	0.262	0.234				
3:	226	0.209	0.223				
4:	179	0.165	0.160				
5:	102	0.094	0.092				
6:	46	0.042	0.044				
7:	18	0.017	0.018				
8:	5	0.005	0.006				
9:	2	0.002	0.002				
10:	1	0.001	0.001				
	1084						

$$d = 4 \mu. \quad f = 11 \mu^2. \quad m = 308.$$

$n$	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$\nu$	$\bar{\delta}$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	233	0.247	0.259	1.350	0.679	0.700	0.941
1:	333	0.352	0.350				
2:	234	0.247	0.236				
3:	103	0.109	0.106				
4:	32	0.034	0.036				
5:	7	0.008	0.009				
6:	1	0.001	0.002				
	943						

$$d = 4 \mu. \quad f = 11 \mu^2. \quad m = 417.$$

$n$	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$\nu$	$\bar{\delta}$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	236	0.171	0.159	1.840	0.610	0.585	1.087
1:	363	0.277	0.292				
2:	357	0.272	0.269				
3:	186	0.142	0.165				
4:	94	0.072	0.076				
5:	50	0.038	0.028				
6:	19	0.014	0.008				
7:	5	0.004	0.002				
	1310						

$$d = 4 \mu. \quad f = 15 \mu^2. \quad m = 417.$$

$n$	Anzahl der Beobachtungen	Rel. Häufigkeit		$\nu$	$\bar{\delta}$		$\beta/\beta_0$
		beob.	ber.		beob.	ber.	
0:	144	0.093	0.083	2.497	0.508	0.514	0.976
1:	281	0.182	0.206				
2:	402	0.260	0.257				
3:	292	0.190	0.214				
4:	285	0.184	0.133				
5:	102	0.066	0.066				
6:	25	0.015	0.028				
7:	10	0.007	0.010				
8:	3	0.002	0.003				
	1544						

Aus den Tabellen ersieht man, daß die relative Häufigkeit der beobachteten Teilchenzahlen innerhalb der Versuchsfehler mit der

theoretisch berechneten übereinstimmt. Da bei dieser Berechnung die Gültigkeit des BOYLESchen Gesetzes vorausgesetzt wurde, so erhellt daraus, daß die Schwankungen in allen den untersuchten Fällen sich als ebenso groß herausgestellt haben, wie man bei Gültigkeit dieses Gesetzes zu erwarten hat. Die erhaltenen  $\beta/\beta_0$ -Werte

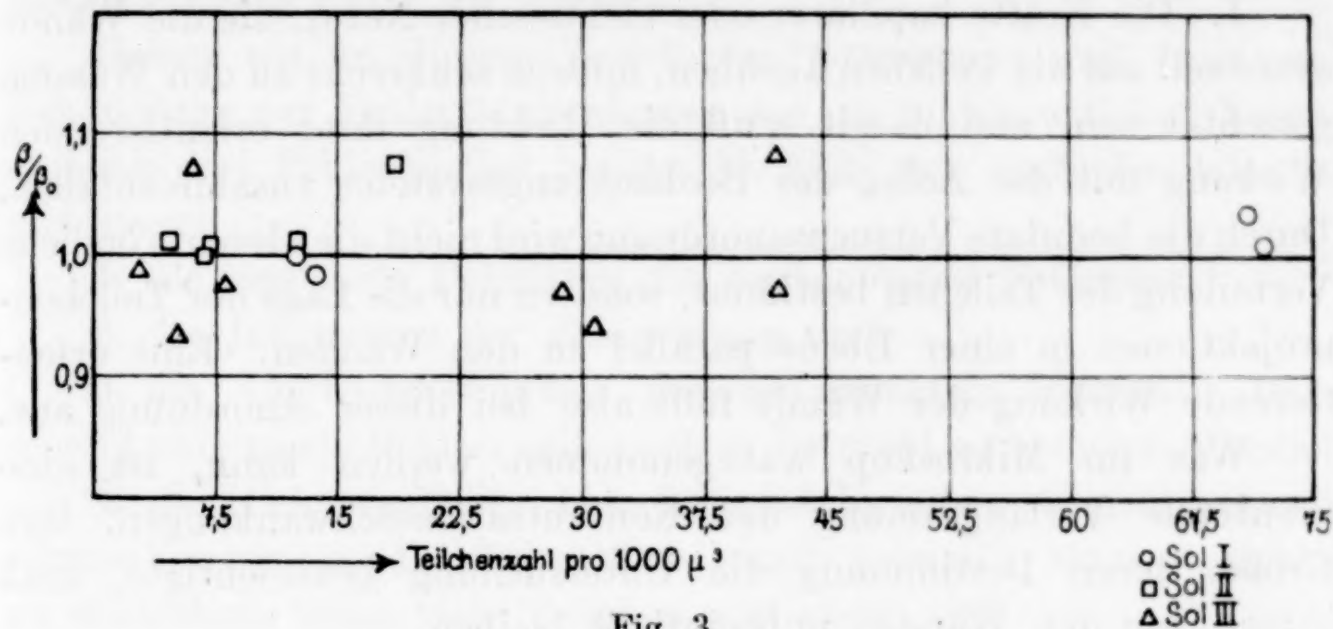


Fig. 3.

liegen auch, wie Tab. 3 und Fig. 3 erläutern, unabhängig von Teilchengröße und Konzentration der Sole ganz in der Nähe von 1 und um diesen Wert regellos verstreut.

Tabelle 3.

Teilchendurchmesser in $\mu\mu$	$d$ in $\mu$	Teilchenzahl pro 1000 $\mu$	$\beta/\beta_0$
125	4.8	12.7	1.004
	2.3	13.4	0.984
	2.0	71.0	1.043
	2.0	72.5	1.009
177	4.7	4.4	1.009
	8.7	5.3	0.997
	4.7	6.8	1.007
	6.7	12.9	1.014
	6.7	18.3	1.083
220	2.7	2.6	0.993
	8.7	4.8	0.936
	3.3	6.0	1.080
	6.7	8.0	0.975
	6.7	28.7	0.968
	4.0	30.8	0.941
	4.0	41.7	1.087
	4.0	41.7	0.976

Auch bei größeren Konzentrationen und bei grobdisperseren Systemen als die, die in den Versuchen von SVEDBERG und INOUE vorkommen, scheinen also die idealen Gasgesetze Gültigkeit zu besitzen.



Ehe jedoch ein bestimmter Schluß aus der beschriebenen Untersuchung gezogen werden kann, muß die Möglichkeit eines Einflusses der festen Wände in der mikroskopischen Kammer auf die Konzentrationsschwankungen diskutiert werden. Daß ein derartiger Einfluß nicht existiert, geht aus folgenden drei Gründen hervor:

1. Die Kräfte kapillarer oder elektrischer Natur, die die Wände eventuell auf die Teilchen ausüben, müssen senkrecht zu den Wänden gerichtet sein und damit muß die Richtung ihrer orientierenden Wirkung mit der Achse des Beobachtungssystems zusammenfallen. Durch die benutzte Versuchsanordnung wird nicht die absolute örtliche Verteilung der Teilchen bestimmt, sondern nur die Lage der Teilchenprojektionen in einer Ebene parallel zu den Wänden. Eine orientierende Wirkung der Wände fällt also bei dieser Anordnung aus.

Was im Mikroskop wahrgenommen werden kann, ist eine eventuelle Verlangsamung der Konzentrationsschwankungen, ihre Größe, deren Bestimmung die Untersuchung beabsichtigte, muß jedoch von den Wänden unbeeinflusst bleiben.

2. Wenn Abstoßungskräfte zwischen den Teilchen, deren Vorhandensein die Ergebnisse von SVEDBERG und INOUE andeuten, durch die mechanische Abgrenzung des beobachteten Volumens verändert werden, ist es jedoch höchst unwahrscheinlich, daß diese Veränderung in allen den von mir untersuchten Fällen gerade derart ist, daß die Wirkung der Abstoßungskräfte durch den Einfluß der Wände aufgehoben wird.

3. Wenn die feste Begrenzung des beobachteten Volumens einen Einfluß auf die Größe der Konzentrationsschwankungen ausübt, so ist es doch höchst wahrscheinlich, daß dieser Einfluß sich mit dem Abstand zwischen den Wänden verändert. Wie wir aus Tab. 3 sehen, sind jedoch die erhaltenen  $\beta/\beta_0$ -Werte von der Dicke,  $d$ , der Kammer völlig unabhängig.

Aus den Ergebnissen der obigen Untersuchung kann also der Schluß gezogen werden:

Für Goldhydrosole, deren Konzentration nicht 72 Teilchen pro  $1000 \mu^3$  überschreitet, ist das BOYLE-GAY-LUSSACsche Gesetz gültig.

#### **Kritik der früheren Versuchsanordnung.**

Im vorhergehenden ist gezeigt worden, daß die Auszählung der Teilchen eines Hydrosols mit hellen Ultramikronen im Spaltultramikroskop unzutreffende Ergebnisse bezüglich seiner Kom-

pressibilität ergab. Da viel Zeit und Mühe auf Arbeiten mit dieser Versuchsanordnung verwandt worden sind, und da die Ergebnisse sogar auf eine gesetzmäßige Beziehung des Kompressibilitätsverhältnisses  $\beta/\beta_0$  zu den Daten des untersuchten Systems hingedeutet haben (vgl. oben S. 44), dürfte es angebracht sein, die Fehler der Methode etwas näher zu erörtern.

Gehen wir zu diesem Zweck von SVEDBERGS und INOUE<sup>1</sup> Behandlung der Fehlermöglichkeiten aus, so finden wir, daß hauptsächlich drei Fehlerquellen bei der Methode sich vorfinden können, und zwar:

1. die unscharfe Definition des beobachteten Volumens,
2. die Inkonstanz der Beleuchtung und
3. die Ungleichförmigkeit des untersuchten Systems. Dazu scheint eine vierte Fehlerquelle noch in Betracht zu kommen, nämlich
4. die Schwierigkeit, bei den geschwinden Konzentrationschwankungen die Teilchenzahl in einem gewissen Moment richtig zu erhaschen, wenn viele Teilchen vorhanden sind.

Von diesen möglichen Fehlern bewirkt 2 eine scheinbare Vergrößerung der Schwankungen, wodurch auch die  $\beta/\beta_0$ -Werte scheinbar vergrößert werden müssen. Diese Fehlerquelle kann also die gefundenen zu kleinen  $\beta/\beta_0$ -Werte nicht erklären. Wie groß die Wirkung von 3 und 4 ist, kann kaum entschieden werden. Doch dürfte 4 bei den feineren Hydrosolen und bei größeren Konzentrationen eine nicht unbeträchtliche Rolle spielen.

Die Hauptursache der unrichtigen Ergebnisse muß, wie oben erwähnt (1), oder die unscharfe Begrenzung der Tiefe des in das Spaltultramikroskop einfallenden Lichtbündels sein. Tatsächlich besteht das beobachtete Volumen aus zwei verschieden scharf beleuchteten Gebieten, einem intensiv bestrahlten Kern, der das Zentralbild des Spaltes ist, und auf beiden Seiten desselben einem Bereich, der wegen unvollkommener Strahlenvereinigung und Reflexion der intensiv leuchtenden Teilchen schwach erhellt ist. Je nachdem die Teilchen sich in dem einen oder anderen Gebiet befinden, erscheinen sie im Mikroskop verschieden hell.

Eben dieser Umstand, daß die Teilchen innerhalb des beobachteten Volumens mit ungleicher Deutlichkeit hervortreten, dürfte die Ursache der unrichtigen Ergebnisse bei den Schwankungsmessungen im Spaltultramikroskop sein. Wenn viele Teilchen im

---

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 77 (1911), 148.



scharf beleuchteten Gebiet vorhanden sind, ist es wahrscheinlich, daß die schwächer beleuchteten außerhalb desselben nicht beobachtet werden können, wenn im Gegenteil wenige oder keine Teilchen in jenen Bereich hineingekommen sind, müßten die Teilchen der letzterwähnten Art wahrgenommen werden. Dadurch ist es höchstwahrscheinlich, daß eine Anhäufung der Momentanwerte der beobachteten Teilchenzahl um den Mittelwert entsteht, was zu unrichtigen  $\beta/\beta_0$ -Werten führt.

Dieser Fehler muß mit steigender Konzentration wachsen, weil die Kontrastwirkung zwischen den hell und den schwach leuchtenden Teilchen bei vermindertem Abstand zwischen denselben selbstverständlich immer mehr hervortritt.

Die obige Annahme steht auch in gutem Einklang mit dem Umstand, daß der Fehler der erhaltenen  $\beta/\beta_0$ -Werte mit steigender Teilchengröße zunimmt. Je größer die Teilchen sind, desto besser können sie im schwach beleuchteten Gebiet wahrgenommen werden. Der beobachtete Teil dieses Gebietes, des Randgebietes, wird dadurch im Verhältnis zum hell beleuchteten Zentralgebiet vergrößert. In derselben Richtung wirkt auch eine Vergrößerung der Intensität des von den Teilchen in Hydrosolen von gleich dispersen verschiedenen Phasen abgelenkten Lichtes; für Gold muß also der Fehler größer als für Quecksilber sein und für Quecksilber größer als für Selen usw., ganz wie es sich herausgestellt hat.<sup>1</sup>

Einen Beweis für die Richtigkeit der Annahme, daß die  $\beta/\beta_0$ -Werte kleiner werden, wenn die Zahl der schwach beleuchteten Teilchen im Verhältnis zu den intensiv bestrahlten größer wird, liefern die Ergebnisse folgender Versuche.

Je breiter der das Lichtbündel begrenzende Spalt ist, desto größer wird die Zahl der im Zentralgebiet beobachteten Teilchen im Verhältnis zur Gesamtzahl und desto kleiner wird der Einfluß der Randgebiete. Durch Abschwächung der Beleuchtungsstrahlen mit geeigneten Lichtfiltern wird die Zahl der schwach beleuchteten Teilchen, die beobachtet werden können, vermindert. Vergrößerung der Spaltbreite und Verminderung der Intensität der Beleuchtung sollten also gemäß der gemachten Annahme zu besseren  $\beta/\beta_0$ -Werten führen. Dies wurde, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, durchaus

<sup>1</sup> Da zufälligerweise die erwähnte Eigenschaft der untersuchten Stoffe sich etwa wie ihr spezifisches Gewicht geändert hat, bin ich irrtümlich zu dem Schluß gekommen, daß ein Zusammenhang zwischen  $\beta/\beta_0$  und dem spezifischen Gewicht besteht.

bestätigt. Untersucht wurde ein Goldhydrosol, dessen Teilchen im Durchschnitt den Durchmesser  $124 \mu$  hatten.<sup>1</sup>

#### A. Ungeschwächte Beleuchtung.

Spaltbreite in Trommelteilen <sup>2</sup>	$\frac{\beta}{\beta_0}$
5	0.74
10	0.85
15	0.95
20	0.94

#### B. Beleuchtungsstrahlen mit 6 cm Filter (Mischung von Pt- und Au-Hydrosolen) geschwächt.

Spaltbreite in Trommelteilen <sup>2</sup>	$\frac{\beta}{\beta_0}$
5	0.87
10	0.97
15	0.91 (?)
20	1.01

Aus den Versuchen geht hervor, daß man auch mit hellen Teilchen bei optischer Abgrenzung des Volums annähernd richtige Werte erhalten kann, wenn man den Spalt nicht zu eng macht und durch Lichtfilter dafür sorgt, daß die Helligkeit des von den Teilchen abgelenkten Lichtes stark abgeschwächt wird.

Wie ZSIGMONDY und BACHMANN <sup>3</sup> mitgeteilt haben, ist diese Vorsichtsmaßregel auch erforderlich bei Auszählung von hellen Teilchen zum Zwecke der Massenbestimmung, da andernfalls Teilchen außerhalb der intensiv beleuchteten Schicht mitgezählt werden können.

Der experimentelle Teil der Untersuchung wurde im Institut für anorganische Chemie der Universität zu Göttingen ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. RICHARD ZSIGMONDY für sein stetes Interesse an meiner Arbeit sowie für seine freundlichst gewährten, wertvollen Ratschläge meinen ergebenen Dank auszusprechen.

<sup>1</sup> Bestimmungsmethode, siehe Diss. Uppsala und Stockholm 1915, S. 74; *Z. anorg. Chem.* **93** (1915), 231.

<sup>2</sup> Eine Spaltvergrößerung von einem Trommelteil erhöht die Tiefe des hellstbeleuchteten Gebietes in der Küvette um  $\frac{1}{3} \mu$ .

<sup>3</sup> *Kolloid-Zeitschr.* **14** (1914), 291.

**Göttingen, November 1915.**

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1915.



## Gleichförmige Pressung, Streßpressung und Gesteinsmetamorphose.<sup>1</sup>

Von PAUL NIGGLI.

Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel.

Die Diskussion<sup>2</sup> über die Wirkung verschiedener Drucke in einem mehrphasigen System scheint mir nun zu einem gewissen Abschluß gekommen zu sein. Zur Beseitigung von Mißverständnissen, die bei der Beurteilung meiner Formeln nicht ausgeblieben sind und zur weiteren Klarlegung meines Anwendungsversuches mögen die nachstehenden Ausführungen aufgefaßt werden. Ich will, wie in der ersten Arbeit, die Probleme in zwei Gruppen sondern. Sie sind: I. Die Ableitung der Koexistenzbedingungen für Phasen, die verschiedenen Drucken unterworfen sind. II. Anwendung auf natürliche Vorgänge.

### I.

Von HASSELBLATT und WEGSCHEIDER sind die Formelkomplexe für die Bedingungen, die ich als gleichförmige Pressung<sup>3</sup> bezeichnet habe, auf andere Weise abgeleitet worden. Wie zu erwarten, waren die Ergebnisse mit den meinen genau übereinstimmend. WEGSCHEIDER zeigte die Gestalt der Löslichkeitsformel für verdünnte Lösungen. Die Richtigkeit der allgemeinen Koexistenzbedingungen mag daher außer Frage gestellt werden.

Wie der Titel meiner ersten Abhandlung schon zeigt, handelt es sich um die Ableitung von Bedingungen chemischen Ausgleichs bei der „Koexistenz von Phasen, welche verschiedenen Drucken unterworfen sind.“ Die Phasen, die in ihrer gegenseitigen Beziehung betrachtet werden, sind von vornherein gegeben, sie stehen unter

<sup>1</sup> Vgl. P. NIGGLI, *Z. anorg. Chem.* **91** (1915), 107.

<sup>2</sup> G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **92** (1915), 37. M. HASSELBLATT, *Z. anorg. Chem.* **93** (1915), 75. R. WEGSCHEIDER, *Z. anorg. Chem.* **93** (1915), 95. — Eine briefliche Diskussion zwischen Herrn Dr. HASSELBLATT und mir hat ebenfalls zur Klärung scheinbarer Differenzen wesentlich beigetragen.

<sup>3</sup> Gleichförmige Pressung nach meiner Definition (l. c., S. 118/119) ist ein den theoretischen Voraussetzungen nach scharf umrissener Vorgang und hat mit einer „Pressung“ durch undicht schließende, d. h. Lecke besitzende, Stempel unmittelbar nichts zu tun.

gewissen willkürlich ausgeübten (verschiedenen) Drucken und bilden miteinander auf irgend eine Weise ein geschlossenes System. Die Abhandlung befaßt sich daher keineswegs mit den Bedingungen der vollständigen Neubildung von Phasen, deren Auftreten erst ein verschiedenes Verhalten den Drucken gegenüber gestattet. Mir erscheint es aber fraglich, ob hier die Bildungsbedingungen neuer Phasen den Koexistenzbedingungen ohne weiteres gleichzustellen sind.

Wenn man ein System sich selbst überläßt werden Druck und Temperatur überall gleich werden. Daß dann zufällig bei verschiedenen rein fiktiven Drucken die thermodynamischen Potentiale der vorhandenen Phasen bei ein und derselben Temperatur einander gleich sein können, ist sicherlich ohne jegliche Bedeutung für Gleichgewichtserscheinungen.

Etwas ganz anderes ist es, wenn man auf die verschiedenen, schon vorhandenen und miteinander im Austausch stehenden, Phasen verschiedene Zwangszustände, z. B. verschiedene gleichförmige Drucke, a priori ausübt; also von vornherein über zwei oder mehr Drucke verfügt. Dabei möge es, wie in der ersten Abhandlung, vorläufig dahingestellt bleiben, auf welche mechanische Weise derartige Druckunterschiede hergestellt werden können oder zum Ausdruck kommen.

In der Raumfigur  $\mu TP$  sind nun zwei Ebenen für zwei ganz bestimmte wirkliche Drucke  $P$  und  $p$  festgelegt. Die eine Ebene beziehe sich auf jedes mögliche Partikelchen der ersten Phase, die andere auf jedes mögliche Partikelchen der zweiten Phase. Die erste Ebene schneidet aus der Potentialfläche der ersten Phase eine in Diskussion stehende Kurve heraus, die zweite aus der Potentialfläche der zweiten Phase. Die Projektionen dieser zwei Kurven auf die  $\mu T$ -Ebene werden sich im allgemeinen in einem einzigen, vollkommen definierten, Punkte schneiden, der angibt, daß unter diesen gewollten Druckverhältnissen bei einer einzigen, überall gleichen Temperatur  $\mu_P = \mu_p$  ist.

Sicherlich sind jetzt die Phasen bei der ursprünglichen Gleichgewichtstemperatur  $t_1$  (für  $P = p$ ) nicht mehr im Gleichgewicht, wenn  $P \geq p$  ist. Nun ist die Frage, ob es überhaupt eine Temperatur gebe, bei der sich die eine Phase unter diesem Zwange nicht in die andere ebenfalls vorhandene umwandeln muß, zweifellos eine richtige Problemstellung.

Die plausibelste und unwiderlegte Annahme ist wohl die, daß das gerade bei der Temperatur der Fall sein könne, bei der die  $\mu$



der verschiedenen Phasen unter den verschiedenen Zwangsverhältnissen an der „Grenzfläche“ einander gleich sind; wobei die Bildung einer Phase unter anderen als den auf sie willkürlich ausgeübten Drucken vorerst ausgeschlossen gedacht wird. Das ist die Annahme, die für besondere Fälle auch GIBBS und RIECKE machten. Daraus allein ergeben sich die Ableitungen meiner Arbeit.<sup>1</sup>

Die Formeln regulieren also lediglich den Übertritt von Materie aus einer Phase in eine andere schon vorhandene und sind auf diejenigen „Grenzflächen“ bezogen, durch die der Ausgleich stattfindet.

Die Formeln sind immer dann streng gültig, wenn die in meiner Arbeit genügend fixierten theoretischen Voraussetzungen (l. c. S. 118 und 127) erfüllt sind. Bei der gleichförmigen Pressung muß also definitionsgemäß die feste Phase stets einem größeren hydrostatischen Druck unterworfen sein als die flüssige Phase, so daß noch die mechanische Arbeit des Überdruckes über das Kristallvolumen geleistet wird. Bei der einfachen GIBBS'schen und RIECKE'schen Formulierung (S. 128) halten sich der Hauptstreß im festen Körper senkrecht zur Berührungsfläche und der Flüssigkeitsdruck das Gleichgewicht. Zur Löslichkeitserhöhung trägt somit lediglich die Kompressionsarbeit bei, die den Strainzustand im festen Körper schafft. Es ist zu beachten, daß das eine Anordnung ist, die sich bei der Einführung von Zwangszuständen von selbst einstellen will. Formel 31 (S. 129) zeigt schließlich einen kombinierten Fall. Der feste Körper ist gestraint und zudem ist der hydrostatische Druck der flüssigen Phase kleiner als irgendeiner der in Betracht kommenden Hauptstresse.

Nun hat HASSELBLATT in durchaus begründeter Weise darauf aufmerksam gemacht, daß man sich bei der direkten, speziellen Anwendung der Formeln jeweilen zuerst über die mechanischen Verwirklichungsmöglichkeiten im Klaren sein muß. Daß mechanisch der Fall des Gleichgewichtes einer festen und einer flüssigen Phase, die unter verschiedenen hydrostatischen Drucken stehen (gleichförmige Pressung nach meiner Definition), denkbar und experimentell realisierbar ist, hat HASSELBLATT<sup>2</sup> selbst dargetan. Ich schrieb in meiner Arbeit (S. 124): „Betrachten wir den idealen Fall, den man sich unter Zuhilfenahme eines für die Flüssigkeit durch-

<sup>1</sup> Diese Art der Fragestellung schaltet auch die Einwände aus, die wegen der Nichtumkehrbarkeit der Prozesse gemacht werden. Ich stelle nur fest, in welcher Richtung und bis zu welchem Endzustand ein Vorgang überhaupt stattfinden kann.

<sup>2</sup> M. HASSELBLATT, *Z. anorg. Chem.* **93** (1915), 79.

lässigen<sup>1)</sup> Druckstempels (ohne Ausweichungsmöglichkeit für die feste Phase) verwirklicht denken kann.“

Die osmotische Zelle, die HASSELBLATT zur Demonstration benutzt, ist nun meiner Ansicht nach die glückliche Lösung der Konstruktion eines solchen Druckstempels. Die auswählende Durchlässigkeit wird durch die Membran, der Druck durch die Füllmasse (in diesem Falle bestehend aus einer Lösung des Stoffes selbst) geliefert. So ist es selbstverständlich, daß die von HASSELBLATT nochmals abgeleiteten Formeln mit denen der gleichförmigen Pressung übereinstimmen müssen (Formeln 18 und folgende meiner Arbeit). Bei Benutzung der osmotischen Zelle kann man sich auch experimentell den Fall verwirklicht denken, dem die Formel 31 (S. 129 meiner Arbeit) zugrunde liegt. Es ist nur notwendig, daß der feste isotrope Körper noch einem einseitigen Druck oder Zuge unterworfen wird, senkrecht zu den mit der Flüssigkeit in Berührung stehenden Flächen. Man mag auch daraus ersehen, daß die GIBBSsche-RIECKE'sche Formulierung und die von OSTWALD-JOHNSTON nicht miteinander im Widerspruch stehen, sondern verschiedene Fälle umfassen, die sogar in Kombination vorkommen können. Es sind somit allen von mir in der Hauptsache unter rein theoretischen Voraussetzungen abgeleiteten Fällen Beispiele zugeordnet, die als experimentelle Verwirklichung des idealen Falles angesehen werden können.<sup>2</sup>

Alle Formulierungen beschreiben die Erscheinungen in den Systemen nur dann vollständig, wenn ausdrücklich das Nichtstattfinden eines bei langer Zeitdauer sonst notwendigerweise an gewissen Stellen auftretenden Prozesses: flüssig ungepreßt → fest ungepreßt, vorausgesetzt wird. Die Gleichungen beziehen sich somit nicht auf ein stabiles Gleichgewichtssystem. Die Erhöhung der Löslichkeit oder die Bildung von Schmelzen dienen gewissermaßen als Zwischenstadien für den Druckausgleich zwischen der festen Phase und der in Betracht kommenden Umgebung. Wenn dieser Ausgleich auch anders erfolgen kann und die flüssige Phase niederen Druckes nicht von vornherein vorhanden ist, so erscheint,

---

<sup>1</sup> Ich kann nicht umhin betonen, daß „durchlässig“ in diesem Zusammenhang für mich nie die Bedeutung von „undicht“ besaß, sondern naturgemäß eine Eigenschaft anzeigt, die in vollkommenem Maße dem Material des Stempels selbst zukommt, somit nicht in Lecken der Versuchsanordnung beruht.

<sup>2</sup> Hier müßte die einwandfreie experimentelle Nachprüfung, die häufig verlangt wird einsetzen. Vom thermodynamischen Standpunkt aus erscheint sie kaum notwendig.



mir wenigstens, ihr Neuauftreten nicht absolut notwendig. Die Frage darnach ist ein Problem für sich, das kaum durch Analogieschlüsse gelöst werden kann.

## II.

Stehen somit die Formelkomplexe thermodynamisch wohlbegründet da, so kann nur strittig sein, ob in gegebenen angewandten Fällen ein Einfluß in ihrer Richtung sich geltend machen kann oder nicht. Sowohl bei der Beanspruchung von Metallen als auch bei der Gesteinsmetamorphose unter Streß kann es sich von vornherein nie um Verwirklichung der idealen, durch eine einzige Formel gekennzeichneten, Fälle handeln. Im ersteren Beispiel wird noch das primäre Fehlen der flüssigen Phase und sicherlich die eigene Plastizität im festen Zustande durch Gleitflächenbildung, wie TAMMANN betont, eine Rolle spielen. Keinesfalls aber darf man aus Experimenten mit „undichten“ Stempeln auf die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der Formeln Schlüsse ziehen.

Ich will hier lediglich meinen Anwendungsversuch auf die Gesteinsmetamorphose unter Streß näher erläutern und in Schutz nehmen. Gelegentliche Bemerkungen in den bereits genannten und in anderen Abhandlungen zeigen, daß die Vorgänge der Metamorphose nicht immer nach dem gegenwärtigen Stande der Gesteinsforschung beurteilt werden. Dadurch entstanden von mir nicht vorausgesehene Mißverständnisse über die Art der Anwendung der besonderen Prinzipien.

Ich möchte daher, indem ich gleichzeitig einem Wunsche von Herrn Geheimrat G. TAMMANN nachkomme, soweit es für den gegebenen Zweck notwendig ist, etwas näher auf die allgemeine Bedeutung dieser Vorgänge eingehen.

Die verschiedenen Mineralien eines primär gebildeten Gesteines (Eruptivgestein oder Sedimentgestein) stehen in gewissen Beziehungen zueinander. Ihr gegenseitiges Verhalten kann das eines stabilen Gleichgewichtes unter den Bildungsbedingungen sein, der Zustand kann aber auch bloß durch geringe Reaktionsgeschwindigkeit aller in Berührung stehender Phasen ausgezeichnet sein. Den ersten Zustand will ich als primären Gleichgewichtszustand, den zweiten als Zustand praktisch vollständiger Inertie bezeichnen. Dadurch, daß das Gestein infolge geologischer Prozesse unter andere physikalische Bedingungen gelangt, kann sein Zustand die Bedeutung ändern. Wird dabei ein ursprünglich stabiler Gleich-

gewichtszustand nicht ein Zustand praktisch vollständiger Inertie, so finden Reaktionen statt, in deren Verlauf alte Phasen verschwinden und neue auftreten. Fast jedes Gestein besitzt in erheblichem Maße mindestens neun chemisch verschiedene „Komponenten“. Es wird daher fast stets Mineralkombinationen besitzen, die nur über relativ geringe Temperaturbereiche einen der zwei ausgezeichneten Zustände darstellen. Der durch die Metamorphose ausgelöste innere Ausgleich ist daher fast stets ein chemischer. Erscheinungen der Plastizität und Gleitflächenbildung spielen bei den Silikatgesteinen (wohl aber bei den ozeanischen Salzablagerungen) zudem im Gesamtbild der Metamorphose keine nennenswerte Rolle.

Die Umbildung oder Neuanpassung der Gesteine (besonders an die neue Temperaturbedingung) erfolgt nun, wie das Studium der Strukturen zeigt, in der Hauptsache während geologischer Zeiträume auf dem Wege über minimalen Lösungsumsatz.<sup>1</sup>

„Der Gesteinskörper als ganzer bleibt starr. Die Neukristallisationen werden besonders vermittelt durch das zum Teil kapillar vorhandene Wasser als Lösungsmittel. Die Formen, die sich dabei ausbilden, entstehen unter fortwährend räumlicher und substantieller Konkurrenz und in Berührung mit Nachbarindividuen.“ Es entsteht dadurch ein ganz eigenartiges Gepräge, das man als kristalloblastische Struktur bezeichnet. Besonders intensiv ist die Metamorphose immer da, wo durch pneumatolytische Aktion oder infolge innerer Inhomogenitätsflächenbildung durch Streß die Durchdringung mit einer fein verteilten Lösungsphase eine intensivere wird. Darüber hinaus zeigt der Streß auch bei relativ geringer Temperaturerhöhung einen besonders fördernden Einfluß. Diesen letzteren auf die Wirkung der allgemeinen Prinzipien der Koexistenz von Phasen unter verschiedenem Druck zurückzuführen, schien mir durchaus geboten. Dabei ist lediglich notwendig, daß der Streß in katalytischem Sinne wirkt, beispielsweise den Lösungsumsatz vermehrt. Die Gesteine werden unter den Bedingungen der gleichzeitig herrschenden Temperatur meistens keine Gleichgewichtszustände darstellen. Die Neuanpassung findet aber auf dem Wege Fest—fest sehr langsam oder gar nicht statt, während sie über die Lösung rascher erfolgt. Die in den Reaktionen (in der Lösung) zum Ausdruck kommenden Affinitäten haben somit mit dem Streß-

---

<sup>1</sup> U. GRUBENMANN, Die kristallinen Schiefer, Berlin 1910, 90.



zustand nichts zu tun. Dafür, daß gerade bei der Metamorphose unter ausgesprochenem Streß diese Neubildungen auf dem Wege über wässrige Lösungen und nicht durch Reaktion Fest—fest oder Fest—Schmelze vor sich gehen, liegen eine große Reihe mineralogischer, struktureller und physikalisch-chemischer Gründe vor<sup>1</sup>. Es entstehen beispielsweise nicht Mineralien, wie sie die magmatische Erstarrung liefert, sondern meistens wasserhaltige Substanzen, die (wie hydrothermale Experimente zeigen) erst bei Temperaturen unter 450° aus wässrigen oder fluiden Lösungen auskristallisieren können. Schon F. BECKE<sup>2</sup> hat ferner auf die Ausfüllung der toten Räume seitwärts der sogenannten Porphyroblasten hingewiesen. Er schreibt: „An den Porphyroblasten entwickeln sich gelegentlich ausgezeichnete Streckungshöfe, aus denen sich bisweilen das allmähliche Größerwerden derselben erkennen läßt. Diese letzteren entstehen dadurch, daß senkrecht zur Richtung größten Druckes, also in der Richtung geringster Pressung, sich das Grundgewebe vom Pseudoeinsprengling abhebt, wobei sich der Hohlraum im Momente des Entstehens sofort wieder mit Neubildungen füllt, die sich vom Grundgewebe in der Korngröße, der Färbung, auch in Art der Zusammensetzung unterscheiden.“

Ich kann diese, für die vorliegende Diskussion nicht unwichtige Erscheinung an einer ganzen Reihe von Beispielen erläutern. Mit Ausnahme der Fig. d auf Taf. I sind alle Figuren und Photographien Dünnschliffbilder gotthardmassivischer Chloritoidgesteine. Ursprungsmaterial waren (an mehreren Stellen noch unverändert erhalten gebliebene) Mergel-Tonschiefer der Trias und Lias. Während der Metamorphose unter Streß (bei der Alpenfaltung) entstand als neues, vorher nicht vorhandenes, Mineral Chloritoid ( $\text{H}_2\text{FeAl}_2\text{SiO}_7$ ). Dieses Mineral tritt meistens in großen Kristallen als sogenannter Porphyroblast auf. Die großen dunklen (leistenförmig scheinenden) Kristalle der Dünnschliffphotographien, sowie die stark umrandeten Kristalle der drei Zeichnungen stellen Chloritoid dar. Die übrige Gesteinsmasse bildet ein gleichzeitig umkristallisiertes Grundgewebe von Chlorit, Sericit, Quarz und Hämatit. Daß die Bildung aller

<sup>1</sup> Es beruht dies auf den im Großen vorhandenen gesetzmäßigen Kombinationen von hydrostatischem Druck, Streß und Temperatur in der Erdrinde. Bei ausgesprochenen Streß handelt es sich nicht um Schmelzung. Bemerkungen von H. E. BOEKE, *Zentralbl. f. Min.* 1913, 321; *Grundlagen der phys.-chem. Petrographie* 1915, 398 und 28 beziehen sich auf trockene Schmelzvorgänge.

<sup>2</sup> F. BECKE, *Wiener Akad. Ber.*, 7. Mai 1903; nach U. GRUBENMANN, l. c., 99.

dieser Mineralien der dynamischen Beanspruchung kontemporär ist, wird durch eine Reihe textueller Erscheinungen dargetan, auf die hier weiter nicht eingegangen werden kann.<sup>1</sup>

Durch die Bildung des spröden Minerals Chloritoid (auch Sprödglimmer genannt) entstanden im vorher ziemlich einheitlichen und feinkörnigen Gestein ausgesprochene Heterogenitätsstellen. Bei der weiteren Einwirkung des Stresses bildeten sich in der Gleitrichtung um die Kristalle Druckschatten. Sehr deutlich sind diese in Fig. c auf Taf. I und in Fig. 1 des Textes zu erkennen. Die helleren Zonen, die in paralleler Richtung die Porphyroblasten verbinden und schief

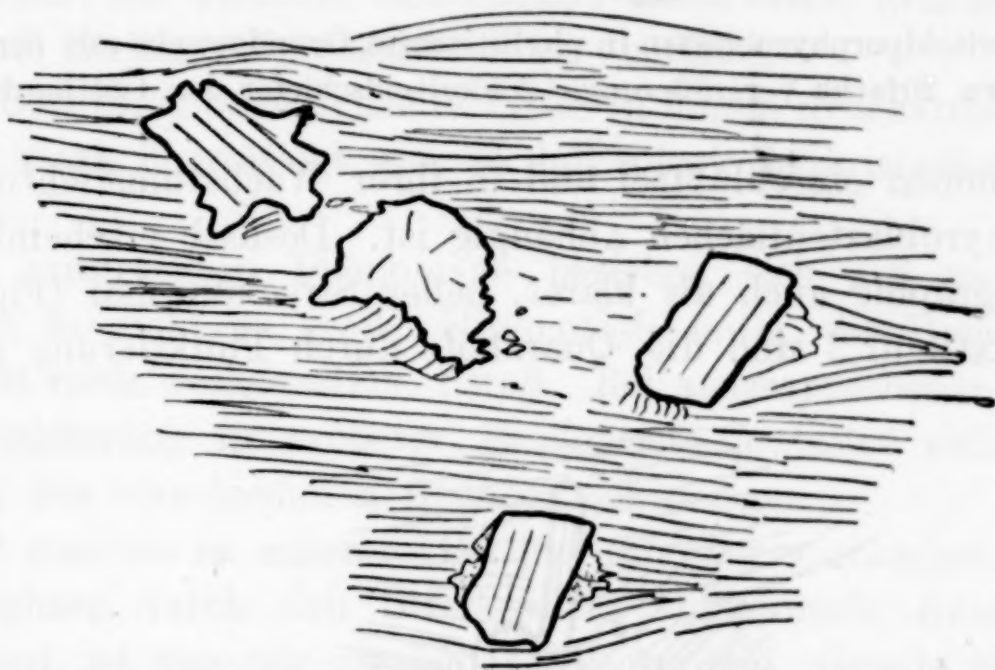


Fig. 1. Chloritoid-Porphyroblasten im phyllitischen Grundgewebe mit [grobkristallinen Verbindungshöfen als Strukturlinien Etwa 20fache Vergrößerung. (Chloritoidschiefer des Gotthardmassives.)

zur Schichtung bzw. Schichtschieferung stehen, bestehen aus den Mineralien des feinen Grundgewebes (im besonderen Quarz, Sericit, Chlorit), aber in bedeutend größerem Korn und fast frei von Mikrolithen sedimentärer Provenienz. So erwecken diese Stellen auch jetzt noch im Dünnschliff den Eindruck der Lockerheit, obschon sie vollkristallin ausgeheilt sind. Eine sukzessive geringe Ablösung und Weitung des Grundgewebes ist im Moment des Entstehens von neuer Substanz aus Lösungen ausgefüllt worden.

Bei starker Beanspruchung tritt um den Porphyroblasten, besonders in zwei ausgezeichneten Richtungen, vollständige Ablösung des Grundgewebes ein. Wiederum werden aber im Momente der Entstehung die Hohlräume von offenbar übersättigten Lösungen

<sup>1</sup> P. NIGGLI, Beiträge geolog. Karte der Schweiz. N. F. XXXVI. 1912.



erfüllt, die bei der sofortigen Kristallisation größere Quarz-, Chlorit- oder gar Chloritoidindividuen liefern. Die derartig kristallisierte Substanz ist von der des in sich umkristallisierten Grundgewebes und der eigentlicher Porphyroblasten leicht unterscheidbar, weil



Fig. 2. Chloritoidporphyroblasten in phyllitischem Grundgewebe mit Streckungshöfen. Etwa 20fache Vergrößerung. (Chloritoidschiefer des Gotthardmassivs.)

sie vollkommen einschlußfrei und in ihrer Wachstumsrichtung von den Porphyroblastenflächen abhängig ist. Deshalb erscheint sie in der Photographie auch als klarer, heller Streckungshof (Fig. a, b). In der Textfigur 2 sind die Quarzhöfe durch Punktierung gekenn-

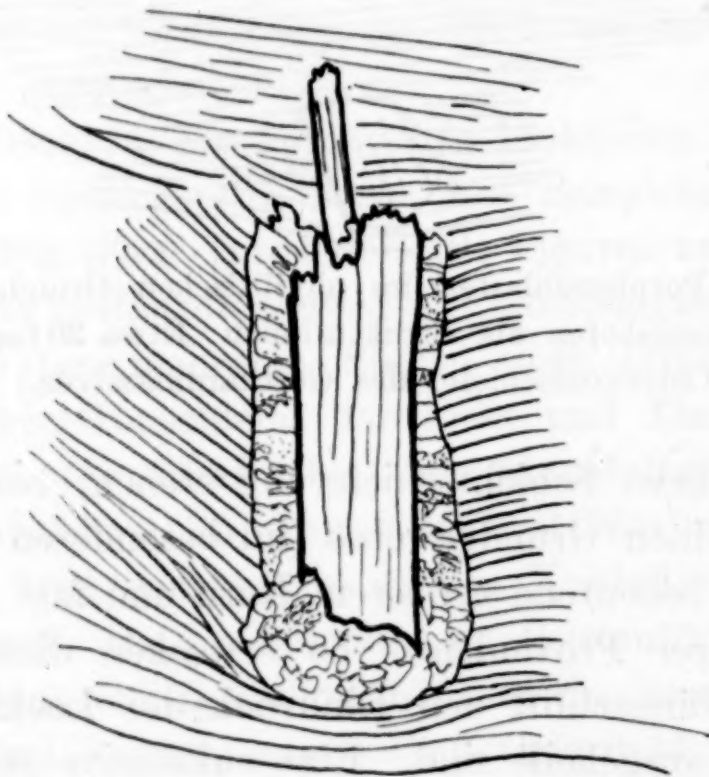


Fig. 3. Chloritoidporphyroblast in phyllitischem Grundgewebe mit Quarz-Chloritkranz. Etwa 40fache Vergrößerung. (Chloritoidschiefer des Gotthardgebietes.)

zeichnet. In dem durch Textfigur 3 dargestellten Beispiel findet sich (im Schnitt) um den ganzen Kristall ein Quarz-Chlorithof, gegen den das Grundgewebe ziemlich scharf abstößt. Deutlich erkennbar ist die zu den Porphyroblastenflächen senkrechte Orientierung der neugebildeten Quarzindividuen.

Das Grundgewebe endlich spiegelt in der Verfältelung die Streßbedingungen wider. Besonders hervortretend sind die Gleitflächen, die sich in gewissen Abständen wiederholen und die im mikroskopischen Bilde als Faltenmittelschenkel erkennbar sind. An diesen Faltenzügen ist das Grundgewebe fast stets, wie man sagt, lockerer, d. h. grobkristalliner. Fig. d (Taf. I) zeigt eine derartige Zone in einem Phyllit des Gotthardgebietes.

Die angeführten Beispiele und viele ähnliche Erscheinungen zeigen zweierlei:

1. Daß eine Lösungsphase während der Metamorphose vorhanden war, die alsobald entstehende Hohlräume, druckfreie oder druckarme Stellen (Gleitflächen usw.) ausfüllte.

2. Daß diese ausweichende Phase in diesen druckarmen Stellen offenbar stark übersättigt war, so daß sofort Neukristallisation sich einstellte.

Die mitgeteilten Phänomene beziehen sich auf metamorphe Vorgänge in nicht zu großer Rindentiefe unter, der Richtung und Intensität nach wechselndem, Streß. Bei ausgesprochener Kristallisationsschieferung in größerer Rindentiefe gestaltet sich die Erkennung aus verschiedenen Gründen schwieriger.

Daß nun die in unserem Beispiel offenbar vorhanden gewesene Lösungsphase durch den Streß allein vollkommen neu gebildet worden sei, ist von mir nie behauptet worden. Gerade weil es für den angewandten Fall der Gesteinsmetamorphose belanglos schien, ist das Problem der vollständigen Neubildung einer ausweichenden Phase in meiner ersten Abhandlung absichtlich unerörtert geblieben.<sup>1</sup> Bekanntermaßen besitzen alle Gesteine, oft mehr oft weniger ausgeprägt, eine ausgesprochene Durchlässigkeit oder Aufnahmefähigkeit (im groben bis feinsten Maßstabe) für Wasser. Schon unter gewöhnlichen Verhältnissen kommt den Gesteinen in der sogenannten Bergfeuchtigkeit eine beständige Wasserführung zu, die sich ja auch bei jedem Tunnelbau bemerkbar macht. Die Durchtränkung mit einer leichtbeweglichen, dampfförmigen, gasförmigen oder fluiden Phase kann aber unter gewissen Umständen, insbesondere bei tektonischen Vorgängen, unter gleichzeitiger mittlerer Temperatur-

---

<sup>1</sup> Ein neues Problem stellt natürlich nur die Neubildung einer Phase dar, die auftritt, weil für sie die Möglichkeit der Bildung unter einem geringeren Druckwerte erreicht ist, also die vollkommene Neubildung einer ausweichenden Phase. Die Neubildung fester Phasen infolge Reaktionen in der Lösung ergibt sich aus der Zusammensetzung der Lösung von selbst.



erhöhung weit ausgesprochener werden. Zeugnis dafür sind im großen ja die mannigfaltigen Mineralausfüllungen in Zerrklüften. Das Studium der Dünnschliffe zeigt, wie mitgeteilt, die Erscheinungen im kleinen und kleinsten. In vielen Fällen ist somit in ausreichendem Maße die Lösungsphase als Imprägnationsphase im Gestein bereits vorhanden. Wahrscheinlich hängt gerade mit ihrer stärkeren oder schwächeren Anwesenheit die recht launisch wechselnde Intensität der Gesteinsumwandlung in geotektonischen Bezirken zusammen.

Wirkt nun Streßpressung auf ein derartiges Gesteinssystem, so bleibt im einzelnen der Zustand, insbesondere auch der mechanische Zustand, naturgemäß für uns vollkommen unbestimmt. Mehrfach habe ich darauf hingewiesen (l. c., S. 124, 125, 127, 131), daß eine direkte Anwendung irgend einer der Formeln unmöglich ist, da es sich weder mechanisch noch chemisch um ruhende Gleichgewichtszustände handeln kann. Wesentlich ist daher nur die Beantwortung der Frage, ob Erscheinungen auftreten können oder sogar notwendigerweise auftreten müssen, die im Sinne der abgeleiteten Formeln Löslichkeitserhöhung zur Folge haben. In Betracht zu ziehen sind besonders die Fälle der einfachen und kombinierten Streßpressung bezogen auf Fest + Gas oder Fest + Lösung (vielleicht zum Teil fluid). Kommen in irgendeinem Momente während der Einwirkung des Stresses feste Phasen, die entweder nur gestraint sind oder sich noch so verhalten müssen als ob sie einem größeren Druck unterworfen wären, mit Lösungsstellen in Berührung?

Das erstere ist unbestritten und muß notwendigerweise eintreten. Es hat vorerst im idealen Falle bloß eine Löslichkeitserhöhung zur Folge entsprechend der für den inneren Spannungszustand verbrauchten Arbeit. Diese Löslichkeitserhöhung ist klein, kann aber innerhalb geologischer Zeiträume für die gesamte Umprägung des Gesteins deshalb von Bedeutung sein, weil bei wechselndem Streßzustande im Laufe der Faltungsprozesse stets neue Strainzustände geschaffen werden und neue Berührungsstellen auftreten.

Nun ist der Spannungszustand der festen Phasen eines heterogenen Gesteines sicherlich ein äußerst komplizierter und es ist vollkommen unmöglich, daß an den Berührungsstellen in jedem Momente der Druck der Lösungsphase die Stresse in den festen Phasen ohne weiteres kompensieren kann. Das führt notwendigerweise dazu, auch den Einfluß von „Überdrucken“ auf die feste Phase in Betracht zu ziehen. Dabei muß man sich aber,

wie HASSELBLATT besonders betont, ein Bild machen können, auf welche mechanische Weise ein Druckunterschied zwischen zwei in Berührung stehenden Phasen sich darstellt. Bei direkter Berührung kommt er auf mittelbare Weise durch die Oberflächenspannung zum Ausdruck. Es muß an der Berührungsstelle (wenn sie genügend klein ist) des sonst von allen Seiten starken willkürlichen Stressen unterworfenen festen Körpers mit kapillar vorhandener ausweichender Lösungsphase eine oberflächliche Spannung<sup>1</sup> auftreten, eine Spannung, die nicht vorhanden ist, wenn der Flüssigkeitsdruck an der Berührungsstelle einen nur senkrecht zur Berührungsfläche wirkenden Hauptstreß kompensiert. Diese hat an der Stelle eine bis zur Elastizitätsgrenze bzw. dem „Fließdruck“ meist nur leicht gekrümmte Oberfläche des festen Körpers zur Folge, bewirkt aber bereits, daß das Potential des festen Körpers Werte erlangt, wie sie für einen höheren als den Flüssigkeitsdruck charakteristisch sind. Dieser Teil der Erscheinungen läßt sich somit auch kapillarchemisch unter dem Gesichtspunkte der Oberflächenenergie betrachten. Es ist dies kein Gegensatz, sondern, wie ich bereits in der ersten Abhandlung betonte (l. c. S. 114), sind ja in bezug auf die Berührungsflächen derartige Phänomene vom Gesichtspunkte der Koexistenz von Phasen, die verschiedene Drucke besitzen, zu behandeln. Die Ursache liegt aber in unserem Falle in den auf die verschiedenen Phasen in verschiedenem Grade wirksamen äußeren Drucken, die an kleinen Berührungsstellen, notwendigerweise Oberflächenspannungen verursachen.

---

<sup>1</sup> Der dadurch nach außen hin zur Geltung kommende Überdruck  $\pi$  wird annähernd durch eine Gleichung  $\pi = (c_1 + c_2) \sigma$  dargestellt, wo  $\sigma$  eine der wahren Oberflächenspannung analoge Größe,  $c_1$  und  $c_2$  Hauptkrümmungen sind. (Siehe für Flüssig-Dampf S. 114 meiner Arbeit.) Das Potential der festen Phase an der Berührungsstelle hat somit annähernd einen Wert, wie er bei der betreffenden Temperatur für einen Druck im Innern des festen Körpers charakteristisch ist, von der Größe  $p + \pi = p + (c_1 + c_2) \sigma$ . (Siehe besonders W. GIBBS, Thermodynamische Studien [Übersetzung] 1892, S. 372, 373.) „Die Gleichung hat offenbar die Gestalt, als wenn eine Membran ohne Starrheit und mit einer Spannung  $\sigma$ , die allseitig gleich ist, an der Teilungsfläche existiert“ und einen Überdruck  $\pi$  aufnimmt. (W. GIBBS, l. c., S. 270.) Über die Frage der Übersättigung hat sich W. GIBBS (S. 373/374) ebenfalls ausgesprochen, allerdings ohne nähere Berücksichtigung des bei der Gesteinsmetamorphose auftretenden Falles der Bildung neuer fester Körper von anderer Zusammensetzung. Naturgemäß sind stets in diesen Betrachtungen isotrope feste Körper vorausgesetzt. (Siehe S. 130 meiner Abhandlung.)



Die feste Phase will ausweichen, kann das aber der Kohäsionskräfte wegen nicht vollkommen und erzeugt so an der Ausweichstelle eine oberflächliche Spannung.

Wenn die fluide Lösungsphase oder Gasphase, sei es durch vollkommene kapillare Kommunikation, sei es durch direkte Ausweichungsmöglichkeit oder beides, unter bestimmten Höchstdruckwerten steht, so müssen bei der Einwirkung beliebiger Stresse auf die festen Phasen Druckgefälle entstehen, die sich, da ja die Stresse durch die festen Phasen auf die Oberflächen wirken, nicht überall im Innern der Kristalle ausgleichen können. Damit sie zu einem bestimmten größeren Teil auch von der Grenzschicht zwischen Fest  $\rightarrow$  Lösung aufgenommen werden können (in Form einer Oberflächenspannung) müssen in Hinsicht auf die Festigkeitsverhältnisse Materialkonstanten und Porengröße gewisse für jeden Fall besonders zu berechnende Bedingungen erfüllt sein.

Sollte ein sehr großer auf die festen Phasen wirkender Überdruck an der Grenzfläche zwischen Fest und Lösung zur Geltung kommen, so müßte vielleicht ein „Fließen“ der festen Phasen in feinste Kapillaren stattfinden. Ich glaube, daß dies für Silikatgesteine nicht oder nur unter ganz besonderen Umständen möglich ist. Bei einigermaßen geringdimensionalen Berührungstellen muß aber stets ein merkbarer<sup>1</sup> Teil der mechanischen Überdrucke mittels der Oberflächenspannung an der Grenze zwischen Fest und Lösungsphase zum Ausdruck kommen. Das ist derjenige Teil der Erscheinungen, den die einfache GIBBS'sche und RIECKE'sche Formel nicht zeigt. Denkt man ihn — wozu man durchaus berechtigt ist — durch eine der übrigen Formeln im Prinzip dargestellt, so ist naturgemäß  $\pi$  nicht der im ganzen mechanisch geleistete Überdruck, sondern nur ein Teil davon. Die Größe dieses Teiles hängt u. a. davon ab, in wie großem Maße die feste Phase unter bestimmten Bedingungen gewissermaßen nachgepreßt werden kann, in welchem Umfange somit eine gespannte Oberfläche stets erneuert wird. Sicherlich sind durchwegs mikroskopische Dimensionen notwendig. Es ist das eine Erkenntnis, die den Petrographen durchaus geläufig ist, so daß ich nicht

<sup>1</sup> Es braucht sich, wenn nur Bildung übersättigter Lösungen in Frage kommt, durchaus nicht um äußerst große Druckdifferenzen zu handeln. Natürlich sind Stresse, wie sie JOHNSTON in seiner grundlegenden Arbeit zur Schmelzung von Metallen angibt, häufig; doch hängt, wie oben erläutert, der an der Berührungsstelle wirksame Teil von vielen Faktoren ab.

glaubte, in der ersten Arbeit nachdrücklich darauf aufmerksam machen zu müssen.<sup>1</sup>

Demnach wird dieser Erscheinungskomplex durch die Formeln 18, 23, 31, ganz abgesehen davon, daß die letztere innerhalb der Elastizitätsgrenzen abgeleitet ist, nicht vollkommen beschrieben.

Ablagerung von nur hydrostatisch beanspruchter fester Phase (meist anderer chemischer Zusammensetzung infolge der Reaktionen) verlegt das „Druckgefälle“ ins Innere. Das gewissermaßen in die Lösung weggepreßte Material fester Phasen kristallisiert aber, wenn auch oft in anderer Form, wieder aus und wirkt bei der Umformung des Strainzustandes später selbst als Streßübertrager. Neue Berührungsstellen (es treten ja wie die Dünnschliffe zeigen, auch Beanspruchungen über die Elastizitätsgrenze auf, daher neue Risse) übernehmen die Funktionen der früheren und auch bei diesen wird sich die Tendenz zu einer größeren Lösungstension bemerklich machen. Alles das führt, wie ich immer betonte, nirgends zu vollkommenen ruhenden Gleichgewichtszuständen, für die Formeln einzig ableitbar sind<sup>2</sup>, aber, meiner Ansicht nach, notwendigerweise zur Geltendmachung von Einflüssen in ihrem Sinne, deren Bedingungen sich im Verlauf des Faltungsprozesses stets an irgendwelchen Stellen erneuern.

So bleibt bestehen, was ich auf S. 126 (l. c.) schrieb: „Auch wenn aktuelle Vorgänge nicht vollständig thermodynamisch behandelt werden können, klären gewisse erlaubte Ansätze ihre Wirkungsweise doch im erheblichen Maße auf.“

Und ich komme neuerdings zu folgendem Schluß: Bereits die Ableitung der denkbar einfachsten Beziehungen der Koexistenz von verschieden beanspruchten Phasen, im besonderen Fest und Lösung, sowie daran anschließende Überlegungen zeigen, was die Natur seit langem demonstriert, daß ein dem Streß unterworfenen Gestein bei Anwesenheit von Lösungsphase nicht nur beständig mechanisch, sondern auch chemisch auf dem Wege: Fest—Lösung — eventuell Reaktion—Fest arbeiten kann und unter bestimmten Umständen sogar arbeiten muß. Der gesamte Umsatz erfolgt im mikroskopischen Bereich, kann aber im Laufe geologischer Zeiträume zu einer mehr oder weniger vollständigen Umlagerung und

<sup>1</sup> Vgl. U. GRUBENMANN, Die kristallinen Schiefer. 2. Auflage. Berlin 1910.

<sup>2</sup> Da ja auch eine längere Dauer von Übersättigungen ausgeschlossen ist. Bei der Bildung neuer Mineralien findet durch den Lösungsumsatz aber wohl, infolge der Impfwirkungen, der Stofftransport nach den Neubildungsstellen statt.



Neukristallisation der Materie führen. In bezug auf das Endstadium spielt, abgesehen von Texturwirkungen, der Streß häufig nur die Rolle eines „Katalysators“, der durch die Erschütterung der Kristallgebäude und Vermehrung der Aktivität (im besonderen des Lösungsumsatzes) eine Neuanpassung des Gesamtsystemes an die neuen äußeren Temperaturbedingungen befördert. Als solcher ist er ja auch in der Wirkungsweise des Reibens mit Mörsern zur Beschleunigung von Umwandlungen einfacher Stoffe oder Mischkristalle, sowie zur Beförderung der Oxydation ferrohaltiger Mineralien unter Sauerstoffzutritt bekannt.

*Leipzig, Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1916.

#### Druckfehlerberichtigung.

Infolge störender äußerer Umstände bei der Korrektur sind in der ersten Abhandlung (*Z. anorg. Chem.* 91 [1915], 107) einige Druckfehler stehen geblieben, die hier berichtigt seien:

Seite 116, Zeile 8 von oben, muß es statt  $v + \dots = v - \dots$  heißen.

Seite 120, Zeile 4 von unten, steht mehrfach statt des Zeichens für partielle Differentiation das Differentialzeichen.

Seite 122, Zeile 13 von oben, statt wirken = wirkenden.

Seite 128, Zeile 12 von oben, statt  $t\eta = \eta_X$ .

Seite 129, Zeile 9 und 10 von unten, statt  $(\eta_L - \eta_{XYZ}) = -(\eta_L - \eta_{XYZ})$ .

Seite 109, Zeile 17 von unten, allgemeiner statt „Masseneinheit der betreffenden Komponente“ = Einheit des betreffenden Stoffes“.

## Homogenes Gleichgewicht und Additivität der inneren Atomwärmen ( $C_v - 3/2 R$ ) bei idealen Gasen.

VON MAX TRAUTZ.

„3. Die Additivität der inneren Atomwärmen besteht zwischen Gasen ungefähr gleicher Gasunvollkommenheit als zum Teil weitgehende Annäherung (ausgenommen freie Atome), sobald das Gasgesetz  $pv = nRT$  leidlich erfüllt ist. Dieser Satz spricht eine reine Tatsache aus, die meines Wissens bisher nicht bekannt war.“

„An und für sich lassen die Tabellen“ (worin diese Additivität mit den beobachteten Werten für  $C_p$  und  $C_v$  verglichen wird, vgl. ELSTER-GEITEL-Festschrift S. 333—360, woraus vorliegende Zitate entnommen sind und die vor der Jahresversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft veröffentlicht und in dem Vorbericht über meinen Vortrag von mir genannt war) „drei Fälle für möglich halten:

1. Die Additivität besteht nie. Das ist . . . . kaum mehr denkbar.

2. Die Additivität besteht im ganzen Bereich des Gasgesetzes  $pv = nRT$ . Nur aus dem Befund in den Tabellen dies schließen zu wollen, wäre eine sehr kühne Verallgemeinerung. Doch ließe sie die heutige Unsicherheit über die wahren Werte vielleicht noch zu . . . . . Für beliebig gebundene Atome in nicht zu schweren Molekülen ist der Additivitätssatz in der gegebenen Form meistens richtig. Für freie Atome und schwere Moleküle ihn zu behaupten, reicht unsere heutige Erfahrung noch nicht aus.

3. Die Additivität . . . besteht . . . als zum Teil weitgehende Annäherung.“ (Folgt der Satz an der Spitze vorliegender Abhandlung, s. o.)

Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft traf 1915 erstmals die Einrichtung, daß die Vorträge nur Einführungsworte zur Diskussion darstellen sollten. Deshalb erhielten die Kongreßbesucher Vorberichte der Redner vorher zur Orientierung zugestellt. Meinen Vortrag stenographieren zu lassen, hielt ich deshalb für unnötig.



In meinem Vorbericht habe ich auf die ELSTER-GEITEL-Festschrift verwiesen und geschrieben:

„Trifft die Additivität streng zu, wird sie vieles . . . schärfer prüfbar machen; trifft sie nicht streng zu, so hat sie zu neuen Fragestellungen geführt und gibt vielfach gute Annäherung.“ (S. a. *Chem.-Ztg.* 1915, 805.)

Beim Vortrag schrieb ich zwei verschiedene Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit an: Die Entscheidung zwischen beiden werde durch die Entscheidung darüber gegeben sein, ob die Additivität streng gilt oder nicht. Wie sie falle, werde die Zukunft entscheiden.

Dies ist mein Standpunkt aus der ELSTER-GEITEL-Festschrift. Genau denselben Standpunkt vertrat ich in meinem Vortrag auf der Jahresversammlung der Bunsen-Gesellschaft. Ich habe ihn auch seither nicht geändert.

Man nannte wohl mein Additivitätsgesetz zum Teil unrichtig, zum Teil selbstverständlich. Diese beiden Worte treffen vielmehr gut die Behauptung, daß ich jemals seine strenge Gültigkeit gewiß genannt hätte. Auch mich wundert, daß die Ungefähradditivität von  $C_v - 3/2 R$  nicht schon früher bemerkt und benutzt wurde.

Es war von Interesse, den Grad der Annäherung an die Tatsachen zu prüfen, wenn man für Gasgleichgewichte mit strenger Additivität der inneren Atomwärmen rechnete. War doch dabei zu hoffen, daß vielleicht hier systematischere Abweichungen sich zeigen würden, als bei den unmittelbaren Messungen der spezifischen Wärmen, wo manche kleine Moleküle gar nicht sich fügten, andere größere weit besser. Bei der  $\text{CO}_2$ -Dissoziation war eine große Abweichung zu erwarten. Diese Erwartungen wurden enttäuscht. Vielmehr stimmt gerade dieser Zerfall ausgezeichnet zur Additivität, die sich überhaupt ähnlich, wie bei  $\text{NOCl}$  sehr gut bewährte und trotz ihrer sehr einfachen Formeln oft besser stimmte, als die vielgliedrigen bisherigen, „strenger“ Formeln.

Bei Annahme strenger Additivität bleiben nur die Flugenergien in den Gleichungen stehen und man erhält für die integrierte Isochore

$$\log K' = - \frac{Q_0}{4.573 \cdot T} + \sum \nu 2.5 \log T + C$$

falls man Partialdrucke einsetzt oder, wenn man Konzentrationen wählt (im folgenden immer Mol/Liter):

$$\log K = - \frac{Q_0}{4.573 \cdot T} + \sum \nu 1.5 \log T + I. \quad (1)$$

Die Wärmetönung bei konstantem Volum ist dann allgemein:

$$Q = Q_0 + \sum \nu 3/2 R T. \quad (2)$$

Wenn nicht zu klein, wird sie bei Berechnung der bestimmt integrierten Isochore durch die Annahmen über die Molarwärmen, also in unserem Fall durch die Additivität in kleinen Temperaturintervallen fast nicht beeinflusst. Die bisher gemessenen Gleichgewichte sind alle solche, deren  $Q_0$  mindestens etwa 10000 cal beträgt. Man kann also aus den gemessenen Gleichgewichtskonstanten in jedem Fall zuerst die Wärmetönung berechnen und sie mit der kalorimetrisch gefundenen vergleichen. Es wird:

$$Q_0 = \frac{4.573 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \left( \log \frac{K_2}{K_1} - \sum \nu 1.5 \cdot \log \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (3)$$

Zur Vereinfachung sind im weiteren alle Reaktionen im Sinne abnehmender Molzahl von links nach rechts angeschrieben und da, wo die Molzahl ungeändert bleibt, im Sinne abnehmenden Zerfalls.

Man erhält so zuerst jeweils ein Urteil über die Zuverlässigkeit und Definiertheit der gemessenen Gleichgewichte, soweit sich diese in der Wärmetönung äußert.

Bei weit auseinander liegenden Temperaturintervallen muß jedoch in den Wärmetönungen  $Q_0$ , nach 3. berechnet, ein Gang und der kalorimetrischen Zahl widersprechender Zahlwert auftreten, falls die Additivität nur genähert gilt. Dies Kriterium erlaubt die Additivität zu prüfen unabhängig vom NERNSTSchen Wärmesatz.

Stehen auf der einen Seite einer Gleichgewichtsgleichung freie Atome, auf der anderen gebundene, z. B. bei  $2H = H_2$ , so fordert der strenge Additivitätssatz, daß die letzteren nicht nur das translatorische Glied  $3/2 R$  zur Molarwärme liefern, sondern auch noch eine, bei gewöhnlicher Temperatur rund  $1/2 R$  betragende innere Energie (Rotation, oder ganz ungedeutet, oder Strahlung, das sind dann hypothetische Fragen nach der Erklärung dieser inneren Energie). Innere Energie der freien Atome besitzt z. B. Helium schon bei gewöhnlicher Temperatur (SCHEEL und HEUSE), worauf ich bereits in diesem Zusammenhang in meiner ersten Ab-



handlung zur Additivität hinwies. Auch bei ihm wächst, wie sonst, die innere Energie mit der Temperatur. Wenn solches bei He vorkommt, ist es nicht undenkbar, daß es auch bei H statthat, vielleicht auch bei schwereren Molekülen. Schon früher zeigte ich<sup>1</sup>, daß flüchtige Metallverbindungen der nach der  $\alpha$ -Methode einatomig befundenen Metalle auffallend kleine Molarwärmen haben müssen, falls die Additivität streng gilt. Denn hier müßte dann die innere Energie der gebundenen Metallatome, wie bei den freien Metallatomen, praktisch Null sein. Bei den Metalloiden aber, wo man für das Molekül innere Energie in merklichem Betrag fand, müßte dann auch gleiches für die freien Atome gelten, so daß man bei strenger Gültigkeit der Additivität auch für freie Atome die Gleichung für  $2\text{H} = \text{H}_2$  bei gewöhnlicher Temperatur erhielte

$$1 + 1 = 2.$$

Die Gleichung  $0 + 0 = 2$ , also ein „vollkommener Widerspruch“, fußt nur auf der von mir nicht aufgestellten Annahme, daß die Additivität für freie Atome sicher nicht gilt, aber trotzdem angenommen wird (?!)<sup>2</sup>, was ich gleichfalls nicht tat. Ich ließ die Frage mangels sicherer Tatsachen darüber offen (vgl. S. 79, Nr. 3).

Weder an atomarem Wasserstoff, noch an sonst irgendeinem atomaren Gas, das im molekularen Zustand innere Energie enthält, ist meines Wissens heute mit vollkommener Sicherheit das Fehlen der entsprechenden inneren Energie nachgewiesen. Ein solcher Nachweis würde natürlich die von mir nie als gewiß angesehene strenge Gültigkeit der Additivität endgültig ausschließen. Der Befund bei Zerfallsgleichgewichten, woran Atome teilnehmen, gibt, wie die unten folgenden Tabellen zeigen, keinerlei Hinweis auf ein Versagen der Additivität bei freien Atomen. (H, J usw.).

Da es sich bei den schönen Messungen PREUNERS und seiner Mitarbeiter um abgestuften Zerfall von  $\text{S}_8$ ,  $\text{P}_4$  und  $\text{As}_4$  handelt und dabei jeweils mindestens drei Molekülarten im System vertreten sind und nur ein Bestandteil, so wird man sich auf die Deutung der Messungen als nur mittelbar gewonnen, nicht stützen. Immerhin ist auch hier die Übereinstimmung mit der Additivität ungefähr dieselbe, wie in der Mehrzahl der Tabellen.

Bei allen diesen Dissoziationen in Atome und bei vielen anderen Gasgleichgewichten hat man leider keine kalorimetrischen Angaben über die Wärmetönung und vielfach kaum Aussicht,

<sup>1</sup> Heidelb. Akad. d. W., Math.-Nat. Kl., Abt. A., Abh. 2. 1915.

<sup>2</sup> „Diskussion“. *Zeitschr. f. Elektroch.* 1916, S. 106.

solche gewinnen zu können. Da ist es wichtig, daß hier die Konstanz der aus den Konstanten berechneten Wärmetönung noch immer ein Kennzeichen dafür ist, daß gleichzeitig:

1. Ein Gleichgewicht einheitlicher Natur (nur eine Reaktion) von der vorausgesetzten Ordnung vorliegt.

2. Die Additivität der inneren Atomwärmen der beteiligten Stoffe ausreichend genau besteht.

Ob das Gleichgewicht wirklich das derjenigen Stoffe ist, womit man rechnet, kann unter Umständen, freilich bei den hier behandelten Reaktionen nur selten, noch fraglich sein, spielt aber offenbar für die Gültigkeit der Additivität an sich dabei keine Rolle.

Endlich kann natürlich die Störung des Gleichgewichts durch Nebengleichgewichte sich gegen die der Additivität ausgleichen. Aber wo kann man formal diesem Einwand entgehen?

So wurde in den folgenden Tabellen die Wärmetönung  $Q_0$  ermittelt und ihr Mittelwert oder, falls bekannt der kalorimetrische Wert nach 2. auf  $T = 0$  reduziert, in die nach I aufgelöste Gleichung 1. eingesetzt und I berechnet. Konstanz von I ist ein weiteres Kriterium für Richtigkeit der Additivität. Aber eines von geringem Gewicht, falls man nicht über einen kalorimetrischen Wert für  $Q_0$  verfügt. Dann nämlich ist  $Q_0$  schon eine so auf I abgepaßte Größe, daß es wegen der Tatsache genäherter Additivität nicht mehr erheblich schwanken kann.

Setzt man endlich das NERNSTSche Theorem ein, so ist zu beachten, daß seine Folgerungen für homogene Gasgleichgewichte genau genommen aus 4 Teilen bestehen, von denen nur die drei ersten an die Gültigkeit des NERNSTSchen Satzes, der letzte aber an die Genauigkeit der Zahlwerte für die chemischen Konstanten  $C$  gebunden ist. Es muß nämlich sein:

1.  $I$  additiv aus zwei Gliedern zusammengesetzt, deren eines nur von der Reaktion, deren anderes nur von der Gegenreaktion abhängt. Dieser Teilsatz ist als vollkommen gewiß anzusehen bei idealen Gasen.

2. Jedes dieser beiden Glieder soll eine Summe von Stoffkonstanten von der Dimension einer Konzentration sein.  $I = \sum i$ .

3. Diese Stoffkonstanten sollen identisch sein mit den Sättigungskonzentrations-Integrationskonstanten.

4. Diese Konstanten sollen identisch sein mit den heute dafür angenommenen Zahlwerten.

Vergleicht man also die unter Annahme der Additivität ohne Annahme des NERNSTSchen Satzes berechneten  $i$  (jedes  $C$  ist gleich



$i - 1.086$ ) mit den heute geltenden chemischen Konstanten, so erhält man ein weiteres Kriterium für die Brauchbarkeit des strengen Additivitätssatzes. Denn er bestimmt den absoluten Betrag der Integrationskonstanten vollkommen scharf, sobald man die Wärmetönung kalorimetrischen Messungen entnommen und nicht nur aus demselben Gleichgewicht erst berechnet hat.

Zusammengefaßt ergibt sich: Der Additivitätssatz bestimmt bei gegebener Wärmetönung den Temperaturgang der Gleichgewichtskonstanten um so ausschließlicher, je kleiner die Wärmetönung ist, ferner ohne jede Anpassungsmöglichkeit — wie sie ohne Annahme der Additivität durch geeignete Wahl der Molarwärmen stets möglich ist — den Zahlwert der Integrationskonstante. Deshalb wird er bei Voraussetzung des NERNSTSchen Theorems an ihm scharf prüfbar sein und umgekehrt dieses an ihm, wenn man ihn voraussetzt.

Bedenkt man, daß man zur Berechnung der chemischen Konstanten, also zur Anwendung des NERNSTSchen Theorems, bisher fast immer Gebrauch machte von bestimmten Annahmen über die Temperaturabhängigkeit der Gasmolarwärmen, so ist klar, daß man auch bei völliger Verträglichkeit des NERNSTSchen Theorems mit dem Additivitätssatz scheinbar auf einen Widerspruch zwischen beiden kommen muß, falls die genannten Annahmen über die Gasmolarwärmen der Additivität widerstreiten. Sie liegen meist in der Wahl gewisser, aus Messungen spezifischer Wärmen entnommener Zahlen. Diese Messungen aber widersprechen (vgl. ELSTER-GEITEL-Festschrift) häufig beträchtlich der Additivität. Man kann also nur dann einen Widerspruch zwischen den aus der Additivität abgeleiteten und den nur aus den chemischen Konstanten berechneten Integrationskonstanten als sicher ansehen, wenn man entweder der zugrundliegenden Messungen der spezifischen Wärme ganz sicher zu sein glaubt und dann hätte die Rechnung mit dem Gleichgewicht überhaupt nur den Sinn, den Grad der unvermeidlichen Abweichung kennen zu lernen. Oder man müßte die chemischen Konstanten berechnen ganz unabhängig von allen Messungen spezifischer Wärmen überhaupt. Dies ist nun heute nicht möglich, wenn man den NERNSTSchen Darlegungen folgt. Denn die Berechnung von  $C = 1.1 \cdot a$ , wo  $a$  aus einer Gleichung von VAN DER WAALS entnommen ist und die Näherung  $C = 3$  kann man beide nur deshalb verwenden, weil man mit ihnen dieselben Werte bekommt, wie mit den ausführlicheren Formeln, die die spezifischen

Wärmen enthalten. Das gleiche gilt von einer anderen rohen Annäherungsformel  $c = \log L_0 - 0.6$  ( $L_0$  = Verdampfungswärme bei  $T = 0$ ), die in vorliegender Abhandlung aufgestellt wird und die ich bei einer Durchsicht der heutigen Zahlen fand. Man kann also nicht erwarten, daß die bei Voraussetzung der Additivität sich ergebenden Zahlen mit den auf zum Teil widersprechenden Annahmen fußenden NERNSTSchen Zahlen übereinstimmen.

Doch macht dies nicht viel aus, denn einmal sind die chemischen Konstanten heute noch ungenau bekannt, so daß der Einfluß der Annahmen über spezifische Wärmen darin zum Teil in die Fehler fällt. Es wäre sonst auch nicht zu verstehen, daß aus quantentheoretischen Überlegungen abgeleitete chemische Konstanten, die sich um den Betrag 4 und mehr von den NERNSTSchen unterscheiden und von Stoff zu Stoff weit mehr variieren, als letztere, doch noch als bemerkenswerte Annäherung an den tatsächlichen Befund betrachtet worden sind. Diese theoretisch abgeleiteten Konstanten sind außerdem, wo sie abweichen, meist weit kleiner als die von NERNST angegebenen.

Die Rechnungen mit Additivität haben sich mit Satz 1 und 2 des NERNSTSchen Theorems wohl innerhalb der Fehlergrenzen in Einklang bringen lassen, indem man einige chemische Konstanten um Beträge von nur 0.5 veränderte, meist im Sinne einer Verkleinerung. Ob diese Veränderung dann noch verträglich ist mit der Deutung der veränderten Größen als Dampfdruck-Integrationskonstanten, lasse ich dahingestellt. Es ist dies wieder eine Frage nach Definiertheit und Genauigkeit gemessener Größen, die je nach den persönlichen Erfahrungen verschiedener Forscher verschieden beurteilt werden wird. So viel aber steht fest, daß die zahlenmäßige Annäherung an die Werte, die sich mit den NERNSTSchen Konstanten berechnen, außerordentlich groß ist und vielfach erfolgreich mit der wetteifert, die man bisher mit weit verwickelteren Formeln erhielt. Es versteht sich bei der nicht vollständigen Genauigkeit der NERNSTSchen Konstanten von selbst, daß die Abweichungen um so größer sein müssen, aus je mehr solchen Einzelkonstanten die Summe, die Integrationskonstante des Gleichgewichts sich zusammensetzt. Deshalb vielleicht ist sie denn auch beim  $\text{NH}_3$ -Gleichgewicht am größten, welches einzig eine Änderung der Molzahl um zwei aufweist bei gleichzeitig kalorimetrisch bekannter Wärmetönung. Hier ist eine Abweichung also selbstverständlich, auch wenn Additivität und NERNSTSches Theorem richtig sind.



Wenn aber die Additivität ungenau gilt, dann sind Widersprüche dort zu erwarten, wo auf der einen Seite vollkommene, auf der anderen Seite unvollkommene Gase stehen, also z. B. bei Wasserdampf und Kohlensäure. Sieht man von Explosionsmessungen ab, so beträgt die Differenz bei Wasserdampf nur 1.4 und bei Kohlensäure Null. Weshalb Zahlen, die aus Explosionsmessungen abgeleitet sind, hier nicht die überzeugende Kraft zukommt, wie anders gemessenen, ist klar, wenn man sich erinnert, daß bei Berechnung von Explosionsversuchen die chemischen Annahmen weit mehr Extrapolationen bedeuten wegen der Höhe der Temperatur (endothermische, zum Teil noch unbekannte Verbindungen usw.). Ferner, daß man hier vielfach Annahmen über spezifische Wärmen und Gleichgewichte in die Zahlen zuerst einrechnen muß, aus denen man sie später entnimmt. Daß eine solche Gabelung wissenschaftlich ganz einwandfrei sein kann, ist ebenso klar, wie daß Gleichgewicht und spezifische Wärme dann schon in eine funktionale Verknüpfung kommen können, die die beiden dafür gefundenen Zahlwerte experimentell voneinander abhängig macht.

Die chemische Deutung von Messungen bei hohen Temperaturen, ob von spezifischen Wärmen, von Gleichgewichten oder (wie bei Explosionen vielfach) von beiden, ist nach dem Urteil des Chemikers weit hypothetischer, als meist zugegeben wird. Die möglichen Verbindungen müssen mit wachsender Temperatur mehr und mehr untereinander konkurrenzfähig werden. Wer hat bis heute einen nicht atomaren Stoff dargestellt, der beim Herabgehen der Temperatur unter  $600^{\circ}$  immer so gut, wie quantitativ verschwindet, sich doch analysieren ließ und gasförmig war? Zweifelt man daran, daß oberhalb  $600^{\circ}$  solche Stoffe entstehen, die nicht, wie Ozon und Hydroperoxyd durch Reaktionsträgheit außerhalb ihrer Stabilitätsgebiete vorübergehend bestehen können, sondern nicht so träg sind und deshalb unter  $600^{\circ}$  nie merklich vorhanden sind? Daß man in besonders einfachen Fällen, z. B. bei reinem Wasserstoff, die Abwesenheit von Komplexen unter Umständen noch bei sehr hohen Temperaturen nachweisen kann, ändert daran nichts. Denn schon bei Anwesenheit zweier Elemente im Gasraum steigt die Zahl der Verbindungsmöglichkeiten, wie bekannt, außerordentlich an. Was bei der  $\text{NOCl}$ -Dissoziation zwischen 0 und  $450^{\circ}$  sich als — anfangs unbedeutende — Störung bemerkbar machte

und bei dem System  $\text{NO-Br}_2$  sich ähnlich verhält — Bildung anderer Stoffe, als  $\text{NO}$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{NOCl}$  bei höheren Temperaturen —, warum soll ähnliches in anderen Systemen zwischen 500 und  $3000^\circ$  nicht noch in viel größerer Mannigfaltigkeit sich äußern?

Die chemische Zusammensetzung gasförmiger Systeme, nicht den Elementen, sondern den darin wirklich vorhandenen Molekülarten nach ist in schnell steigendem Maß hypothetischer, je ferner die Temperatur der Systeme über der gewöhnlichen Temperatur liegt.

Im folgenden sind die homogenen Gasgleichgewichte an Hand der Gleichungen (3) und (1) berechnet und mit den kalorimetrischen Werten, soweit vorhanden, verglichen, sowie mit den chemischen Konstanten, die NERNST angibt. Daran schließt sich eine Übersicht der additiv gefundenen Integrationskonstanten, verglichen mit den nach NERNST berechneten (I) und mit denjenigen, die man berechnet, wenn man andere Summanden der Integrationskonstante annimmt, die die Differenz  $D$  zwischen gefundenen und berechneten Werten bis in die Gegend der Fehlergrenze herabdrücken. Diese anderen  $C$  sind in Tabelle 34 zusammengestellt neben den NERNSTschen chemischen Konstanten. Ob diese „ $C$  für ber. II“ noch innerhalb der Fehlergrenze mit den NERNSTschen übereinstimmen, ob ihnen also die Bedeutung von Dampfdruckintegrationskonstanten zukommt, kann ich nicht beurteilen.

Die Tabelle 35 liefert endlich die Übersicht über die Werte, die man unter Zugrundelegung der Konstanten  $C$  II aus den additiv berechneten Gleichgewichten bekommt für diejenigen Stoffe, an denen Dampfdruckintegrationskonstante heute noch nicht gemessen worden sind. Es verdient Beachtung, daß der hohe Wert von  $C$  für Ozon, auf den schon ST. JAHN seinerzeit hinwies, von dem Additivitätssatz unabhängig ist (er wird nur durch ihn noch größer als sonst) und daß er neben den Werten für  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{COCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht mehr auffällt. Denn diese Werte sind gleichfalls ungewöhnlich hoch. Durchaus einleuchtend sehen die Werte aus, die man aus der Additivität ableitet für die Atome von H, J, S. Also auch hier hat sich kein Widerspruch gegen die Erfahrung ergeben. (Cl ist zu unsicher. Vgl. Tabelle 18.)

Tabelle 35 endlich enthält eine Zusammenstellung der Zahlen, die die neue empirische Regel ( $L_0$  = Verdampfungswärme bei  $T = 0$ ):

$$C = \log L_0 - 0.6$$



belegen. Bei dem ohnehin engen Zahlenbereich ist sie ja nicht merkwürdig. Nur in theoretischer Hinsicht weckt vielleicht Interesse, daß man danach einen Dampfdruck darstellen kann durch einen Ausdruck:

$$p = A \cdot L_0 e^{-\frac{L_0}{RT} + f(T)},$$

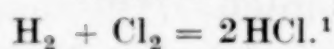
worin  $A$  (wenigstens für 14 von den 19 verglichenen Stoffen) von der Stoffnatur praktisch nicht mehr abhängt,  $L_0$  also vor der Exponentiellen mit  $L_0$  nochmals als Faktor auftritt. Ähnlicher Verknüpfung von Wärmegrößen begegnet man in meinen Ausdrücken für die Isomerisationstheorie der spezifischen Gaswärmen und in den quantentheoretischen Ausdrücken spielt  $\beta v$  eine ähnliche Rolle.

Angemerkt sei schließlich, daß ich den Tabellen die Ausdrücke  $1.5 \log T$  und  $3 \log T$  beigegeben habe, um den Einfluß dieser Temperaturfunktionen bequem übersehen zu lassen.

Der Zweck der Tabellen ist, ein tunlichst unbefangenes Urteil über Brauchbarkeit und Genauigkeitsgrad der Additivität am möglichst vollständigen Material zu ermöglichen.

Manchem werden auch die abgeleiteten einfachen Formeln zu praktischen Zwecken vielleicht willkommen sein.

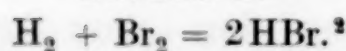
Tabelle 1.



$T$	$\log K$	$Q_0$	$I$
298	0.814 - 34	44611	-0.90
1829	0.228 - 6		-0.51
		Mittel	-0.7
		ber. 44000	ber. -1.3

$$\log K = -\frac{9621.7}{T} - 0.7$$

Tabelle 2.



$T$	$\log K$	$Q_0$	$I$
1297	0.8002 - 6	32247	-1.09
1381	0.1309 - 5		-1.01
1495	0.4742 - 5	28432	-0.96
		ber. 24400	Mittel -1.02

$$\log K = -\frac{5335.7}{T} - 1.02.$$

<sup>1</sup> W. NERNST, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 15 (1909), 691; L. LÖWENSTEIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906), 727.

<sup>2</sup> W. NERNST, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 15 (1909), 691; K. VOGEL v. FALKENSTEIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 68 (1909), 270; 72 (1910), 113.

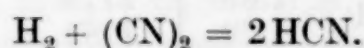
Tabelle 3.  
 $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}.$ <sup>1</sup>

$T$	$\log K$	$Q_0$	$I$
1295	0.77888 - 2	8019	-0.73
1490	0.95609 - 2		-0.62
304.6	0.103 - 3	14180	-0.82 <sup>2</sup>
328.2	0.835 - 3		-0.24
354.6	0.114 - 2	5624	-0.10
		ber. 2890	

$T$	$I$	$T$	$I$	$T$	$I$
553	-0.79	653	-0.83	733	-0.81 <sup>3</sup>
573	-0.80	673	-0.83	753	-0.80
593	-0.81	693	-0.82	773	-0.79
613	-0.82	713	-0.82	793	-0.78
633	-0.82	$Q_0 = 1883 - 4444$		Mittel	-0.81
				ber.	-1.3

$$\log K = -\frac{632.0}{T} - 0.81.$$

Tabelle 4.



Die EMK. hat R. NAUMANN gemessen bei  $T = 298$  [Zeitschr. f. Elektrochem. 16 (1910), 199]. Daraus fand sich  $K = -10.14$ . Dies mit  $Q = Q_0 = 10740$  cal ergibt  $I = -2.26$ , so daß

$$\log K = -\frac{2348.5}{T} - 2.26.$$

Tabelle 5.  
 $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}.$ <sup>4</sup>

$T$	$\log K$	$Q_0$	$I$
1811	4.07555	$\begin{matrix} 26101 \\ 47077 \\ 41253 \\ 47706 \\ 43823 \\ 25126 \\ \text{Mittel } 38514 \\ \text{ber. } 43140 \end{matrix}$	-1.1335
1877	3.96473		-1.0612
2023	3.56891		-1.0943
2033	3.59594		-1.0443
2195	3.21722		-1.0806
2580	2.56573		-1.0907
2675	2.49010		-1.0365
		Mittel	-1.0773

$$\log K = +\frac{9433.6}{T} - 1.08 \text{ (nach A. WOLOKITIN } \log K = +\frac{9460}{T} - 0.814).$$

<sup>1</sup> K. VOGEL v. FALKENSTEIN, Zeitschr. phys. Chem. 68 (1909), 270; 72 (1910), 113.

<sup>2</sup> PH. STEGMÜLLER, Zeitschr. f. Elektrochem. 16 (1910), 91. (EMK.)

<sup>3</sup> M. BODENSTEIN, Zeitschr. phys. Chem. 13 (1894), 101; 22 (1897), 1; 29 (1899), 295.

<sup>4</sup> W. NERNST, Z. anorg. Chem. 49 (1906), 226; K. JELLINEK, Z. anorg. Chem. 49 (1906), 230; A. WOLOKITIN, Zeitschr. f. Elektrochem. 16 (1910), 826.



Tabelle 6.  
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ .<sup>1</sup>

$T$	$\log K$	$Q_0$	$I$
959	0.7275 - 1	8970.1	2.03
1159	0.0781	7479.3	1.98
1278	0.2095	8875.4	1.94
1478	0.3150		1.91
		Mittel 8421.6	Mittel 1.96
		ber. 10100	$C = + 2.3$ ber.

$$\log K = - \frac{2208.6}{T} + 1.96.$$

$T$	$\log K$	$Q_0$	$I$	$T$	$\log K$	$Q_0$	$I$
1453	0.3784	2318	1.99	1503	0.4829	-24323	1.95
1507	0.3909	23902	1.86	1528	0.4250	32026	1.87
1519	0.4183	-20993	1.87	1538	0.4548	-2109	1.89
1547	0.3636	-20874	1.79	1578	0.4472	38913	1.85
1553	0.3522	31356	1.77	1586	0.4200	49384	1.81
1579	0.4249	27735	1.82	1597	0.4669	12077	1.85
1619	0.5198	-21487	1.88	1643	0.5132	11259	1.86
1635	0.4914	32923	1.84	1763	0.5302	143229	1.78
1659	0.5551	-17501	1.89	1773	0.6304	-97581	1.88
1703	0.4955	78388	1.79	1783	0.5629	3537	1.80
1706	0.5132	2194	1.81	1795	0.5658	199738	1.80
1747	0.5198		1.78	1798	0.6064	-31668	1.83
		Mittel 10724	1.84	1824	0.5515	21388	1.76
							$C = 1.84$

$$\log K = - \frac{2208.6}{T} + 1.84.$$

Tabelle 7.  
 $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ .<sup>4</sup>

$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
625	0.7960 - 5	4.1938	27826	+1.19	
659	0.3620 - 4	4.2283	21052	1.23	
691	0.7254 - 4	4.2592	-	1.14	
703	0.6289 - 4	4.2704	18682	0.88	
723	0.8158 - 4	4.2887	2149	0.81	
753	0.8691 - 4	4.3152	29473	0.51	
873	0.1419 - 2	4.4115	25241	0.59	
923	0.5207 - 2	4.4478		0.56	
			Mittel 20737	0.86	$C = - 0.23$
			ber. 27400		ber. + 1.4

$$\log K = - \frac{5991.6}{T} + 1.5 \log T + 0.86.$$

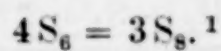
<sup>1</sup> O. HAHN, *Zeitschr. phys. Chem.* **44** (1903), 513.

<sup>2</sup> ALLNER, nach F. HABER, *Zeitschr. phys. Chem.* **68** (1909), 731.

<sup>3</sup> HABER-RICHARDT, *Zeitschr. phys. Chem.* **68** (1909), 731.

<sup>4</sup> K. VOGEL v. FALKENSTEIN, *Zeitschr. phys. Chem.* **59** (1907), 313; **65** (1909), 371. — W. NERNST, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **15** (1909), 689.

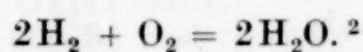
Tabelle 8.



$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
523	0.9413 - 6	4.0777	27474	2.09	
573	0.0032 - 4	4.1372	27563	2.11	
623	0.9019 - 4	4.1917	27832	2.14	
673	0.6780 - 3	4.2420	27641	2.16	
723	0.3458 - 2	4.2887	27065	2.18	
773	0.9189 - 2	4.3323	27696	2.18	
823	0.4357 - 1	4.3731	25753	2.20	
873	0.8660 - 1	4.4115	24873	2.18	
923	0.2398	4.4478	25787	2.15	
1123	1.4556	4.5756	Mittel 26854	2.15	$C = 1.06$

$$\log K = -\frac{5872.2}{T} + 1.5 \log T + 2.15.$$

Tabelle 9.



$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
1397	0.2297 - 15	4.7178	134053	-1.43	
1480	0.4440 - 14	4.7554	92263	-1.26	
1561	0.1861 - 13	4.7901	108943	-1.44	
2155	0.6028 - 9	5.0002	120813	-1.69	
2257	0.1870 - 8	5.0303	Mittel 114018	-1.66	
			ber. 115400	-1.50	$C = -2.59$ ber. - 1.2

$$\log K = -\frac{25232}{T} + 1.5 \log T - 1.50.$$

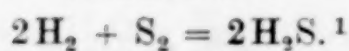
$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
2642	-6.70	5.1328	416891	-2.28	
2698	-5.97	5.1466	-105440	-1.76	
2761	-6.15	5.1616	251456	-2.17	
2834	-5.62	5.1786	51385	-1.90	
2929	-5.47	5.2000	Mittel 155730	-2.06	
				-2.03	{ gegen -1.5 bei den vor- hergehenden Zahlen.

$$\log K = -\frac{25232}{T} + 1.5 \log T - 2.0.$$

<sup>1</sup> G. PREUNER u. W. SCHUPP, *Zeitschr. phys. Chem.* **68** (1909), 148.<sup>2</sup> W. NERNST u. H. v. WARTENBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* **56** (1906), 534.<sup>3</sup> N. BJERRUM, *Zeitschr. phys. Chem.* **79** (1911), 513. (Explos.-Meth.)



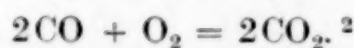
Tabelle 10.



$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
1023	0.02531 - 6	4.51481		-2.67	
1103	0.62325 - 6	4.56386	35404	-2.69	
1218	0.38917 - 5	4.62847	37466	-2.67	
1338	0.03141 - 4	4.68968	36084	-2.68	
1405	0.35411 - 4	4.72151	37321	-2.68	
			Mittel 36569	-2.68	$C = -3.77$

$$\log K = -\frac{7996.7}{T} + 1.5 \log T - 2.68.$$

Tabelle 11.



$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
1300	0.52186 - 14	4.67091		+4.56	
1400	0.16702 - 12	4.71919	132908	4.54	
1478	0.13078 - 11	4.7545	112634	4.35	
			Mittel 127771	4.47	$C = 3.38$
			ber. 135026		ber. 3.4

$$\log K = -\frac{29527}{T} + 1.5 \log T + 4.47.$$

3

$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
2640	-4.51	5.13		1.54	
2879	-3.00	5.19	211394	2.07	
2900	-3.11	5.19	-226900	1.88	
2945	-2.51	5.20	512064	2.31	
3116	-1.96	5.24	125943	2.28	
			Mittel 155625	2.02	gegen 4.5 bei den vor- hergehenden Zahlen. $C = 0.93$

$$\log K = -\frac{29527}{T} + 1.5 \log T + 2.0.$$

Tabelle 12.



Maximum der EMK. der  $\text{O}_3$ - $\text{O}_2$ -Kette 0.68 Volt, daraus  $1/2 \log K = 25.105$ , dies gibt mit  $Q_0 = 33300$  cal die Konstante  $I = -6.78$ , daher  $C = -7.87$ , woraus sich  $\text{Co}_3 = 8.15$  berechnet, also eine ungewöhnlich große Konstante, und zwar unabhängig von der Atomwärmenadditivität, ohne welche man etwa  $\text{Co}_3 = 6$  findet. [ST. JAHN, *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 292, 337.]

<sup>1</sup> G. PREUNER u. W. SCHUPP, *Zeitschr. phys. Chem.* **68** (1909), 157.

<sup>2</sup> W. NERNST u. H. v. WARTENBERG, *Zeitschr. phys. Chem.* **56** (1906), 548.

<sup>3</sup> N. BJERRUM, *Zeitschr. phys. Chem.* **79** (1911), 513. (Explos. Meth.)

Tabelle 13.  
 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ .<sup>1</sup>

$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$
521	0.894 - 6	4.0753	29929	+ 1.94
540	0.360 - 5	4.0986	19865	1.99
615	0.425 - 4	4.1833	23584	1.66
658	0.017 - 3	4.2273	22827	1.60
714	0.665 - 3	4.2805	22849	1.50
795	0.449 - 2	4.3506	15549	1.39
834	0.680 - 2	4.3818	27579	1.25
890	0.177 - 1	4.4241		1.26
			Mittel 23169	
517	0.013 - 5	4.0702	20407	2.15
568	0.849 - 5	4.1314	26179	1.92
622	0.784 - 4	4.1907	5707	1.91
627	0.805 - 4	4.1959	23923	1.85
703	0.781 - 3	4.2705	27026	1.75
755	0.407 - 2	4.3168	24156	1.76
798	0.820 - 2	4.3530	36753	1.73
849	0.465 - 1	4.3933		1.90
			Mittel 23450	
506	0.164 - 6	4.0561	21825	1.56
538	0.765 - 6	4.0962	79876	1.44
545	0.191 - 5	4.1046	26239	1.72
590	0.045 - 4	4.1563	19495	1.71
629	0.535 - 4	4.1979	24946	1.55
644	0.752 - 4	4.2133	27656	1.54
693	0.464 - 3	4.2610	15307	1.56
709	0.588 - 3	4.2759	22396	1.48
757	0.069 - 2	4.3186	26079	1.40
799	0.500 - 2	4.3537	80484	1.40
801	0.556 - 2	4.3554	39977	1.44
831	0.974 - 2	4.3794	6169	1.57
864	0.062 - 1	4.4047	33117	1.36
903	0.452 - 1	4.4335	30448	1.44
948	0.834 - 1	4.4652	31885	1.48
976	0.064	4.4841		1.52
			Mittel 32393	
492	0.416 - 6	4.0380	28250	2.16
516	0.031 - 5	4.0689	17885	2.19
578	0.918 - 5	4.1428	79581	1.80
579	0.971 - 5	4.1440	20578	1.84
633	0.692 - 4	4.2021	25254	1.64
680	0.342 - 3	4.2487	24044	1.61
717	0.775 - 3	4.2832	25811	1.57
738	0.018 - 2	4.3021	30616	1.57
767	0.386 - 2	4.3272	- 27565	1.61
773	0.330 - 2	4.3323	48462	1.49
776	0.386 - 2	4.3348	14874	1.52
805	0.561 - 2	4.3587	44426	1.40
843	0.135 - 1	4.3887	- 58052	1.62
857	0.990 - 2	4.3995	49121	1.35
910	0.669 - 1	4.4385	56907	1.60
956	0.36	4.4707	49205	1.95
974	0.58	4.4829		2.05
			Mittel 26837	

<sup>1</sup> M. BODENSTEIN u. M. KATAYAMA, *Zeitschr. phys. Chem.* 69 (1909), 42.

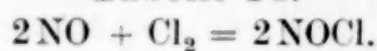


Tabelle 13 (Fortsetzung).

$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
513	0.486 - 6	4.0651	18196	1.72	
544	0.966 - 6	4.1034	27055	1.52	
577	0.627 - 5	4.1418	12201	1.53	
578	0.636 - 5	4.1428	26901	1.52	
590	0.856 - 5	4.1563	24106	1.52	
640	0.607 - 4	4.2093	26202	1.45	
681	0.187 - 3	4.2496	24152	1.45	
702	0.438 - 3	4.2694	23459	1.42	
746	0.909 - 3	4.3090	22690	1.37	
772	0.155 - 2	4.3314		1.33	
		Mittel 22774			
		Gesamtmittel	<b>26622</b>	<b>1.62</b>	$C = 0.53$
		ber.	<b>26500</b>		

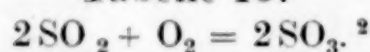
$$\log K = -\frac{5795}{T} + 1.5 \log T + 1.62.$$

Tabelle 14.



$$\log K = -\frac{6325}{T} + 1.5 \log T + 4.9.^1$$

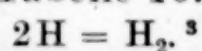
Tabelle 15.



$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
801	0.1903 - 5	4.3554	41072	1.96	
900	0.4997 - 4	4.4314	40363	1.97	
1000	0.5490 - 3	4.5000	40098	1.96	
1105	0.4472 - 2	4.5650	38857	1.94	
1170	0.9117 - 2	4.6023		1.92	
		Mittel 40100		<b>1.95</b>	$C = 0.86$
		ber.	<b>40740</b>		

$$\log K = -\frac{8909}{T} + 1.5 \log T + 1.95.$$

Tabelle 16.



$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
2500	0.826 - 6	5.0968		0.90	
2700	0.775 - 5	5.1471	138704	0.97	
2900	0.494 - 4	5.1936	120400	0.93	
3100	0.111 - 3	5.2371	117887	0.88	
3300	0.724 - 3	5.2777	133889	0.91	
		Mittel 127720		<b>0.92</b>	$C = -0.17$

$$\log K = -\frac{27929}{T} + 1.5 \log T + 0.92.$$

<sup>1</sup> M. TRAUTZ u. CL. F. HINCK, *Z. anorg. Chem.* **93** (1915), 177.

<sup>2</sup> M. BODENSTEIN u. W. POHL, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **11** (1905), 373;  
M. BODENSTEIN u. C. G. FINK, *Zeitschr. phys. Chem.* **60** (1907), 1 [nach LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH S. 407].

<sup>3</sup> I. LANGMUIR, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34** (1912), 868.

Tabelle 17.

$$2J = J_2.^1$$

$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
1073	0.11059 - 1	4.54590	30120	0.795	
1173	0.69197 - 1	4.60395	30967	0.787	
1273	0.19866	4.65725	31248	0.792	
1373	0.63949	4.70650	29909	0.802	
1473	1.00860	4.75230		0.794	
			Mittel 30570	0.794	$C = - 0.29$

$$\log K = - \frac{6685}{T} + 1.5 \log T + 0.794$$

Diese Gleichung stellt den BODENSTEIN-STARCKschen Befund noch genauer dar, als die von den beiden Autoren als schon sehr genau bezeichnete, von ihnen benutzte Gleichung. Die Unterschiede sind: zwischen berechneten und gefundenen  $\log K$

mit Additivität ( $T$ )

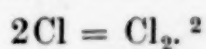
+0.001  
-0.007  
-0.002  
+0.008  
0.000

ohne Additivität (B. u. St.)

-0.011  
+0.011  
+0.011  
-0.002  
-0.007

Dabei müßten doch bei Atomreaktionen am ehesten Widersprüche gegen die Additivität liegen. Denn innere Energie ist doch außer bei Helium noch bei keinem Metalloidgasatom nachgewiesen und wäre doch etwas ganz neues, wenigstens bei so schweren Atomen. (Wasserstoff könnte ja immerhin rotieren.)

Tabelle 18.



$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
1716	0.8573 - 9	4.8517	199750	1.04	
1763	0.5536 - 8	4.8694	154601	1.34	
1805	0.0151 - 7	4.8847	125876	1.47	
1846	0.3684 - 7	4.8993	81074	1.52	
1892	0.6180 - 7	4.9154	88996	1.43	
1940	0.8888 - 7	4.9317	45057	1.37	
1999	0.0582 - 6	4.9512	75563	1.15	
2057	0.2607 - 6	4.9698		1.00	
			Mittel 110131	1.29	$C = + 0.20$

$$\log K = - \frac{24083}{T} + 1.5 \log T + 1.29.$$

<sup>1</sup> M. BODENSTEIN u. G. STARCK, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **16** (1910), 961.

<sup>2</sup> M. PIER, *Zeitschr. phys. Chem.* **62** (1908), 417. Von PIER selbst nur als angenäherte Zahlen bezeichnet.



Diese Zahlen zeigen, wie sich der Additivität widersprechende Annahmen äußern, wenn sie in den „gefundenen“  $\log K$  enthalten sind. M. PIER hat nämlich solche Annahmen u. a. eingerechnet in die hier verwerteten „gefundenen“  $\log K$ . Deshalb können diese kein gangfreies  $Q_0$  liefern und tun es auch nicht.

Tabelle 19.

$$2S = S_2.^1$$

$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
2073	0.1215 - 4	4.9749	-5891	9.1	
2216	0.1249 - 4	5.0184	487070	7.9	
2247	0.7970 - 4	5.0274	201830	8.3	
2350	0.6871 - 3	5.0566	102448	8.5	
2399	0.9015 - 3	5.0704	65073	8.3	
2533	0.2995 - 2	5.1106		7.8	
			Mittel 170106	8.3	$C = 7.22$

$$\log K = -\frac{37198}{T} + 1.5 \log T + 8.3.$$

Tabelle 20 u. 21.

$$2P = P_2$$

$$2P_2 = P_4.^2$$

$T$	$\log H$	$Q_0$	$I$	$1.5 \log T$	$\log K$	$Q_0$	$I$
1073	0.7185 - 7	42523	-2.31	4.5453	0.9873 - 5	28071	-2.89
1173	0.5159 - 6	41668	-2.30	4.6039	0.5336 - 4	28434	-2.89
1273	0.1794 - 5	41555	-2.30	4.6572	0.0033 - 3	26928	-2.88
1373	0.7486 - 5	41295	-2.30	4.7065	0.3895 - 3	27806	-2.89
1473	0.2409 - 4		-2.31	4.7523	0.7358 - 3		-2.89
	Mittel	41760	-2.30			27806	-2.89

$$\log H = -\frac{9139}{T} + 1.5 \log T - 2.30. \quad \log K = -\frac{6080.4}{T} + 1.5 \log T - 2.89.$$

Tabelle 22 u. 23.

$$2As = As_2.$$

$$2As_2 = As_4.^3$$

$T$	$\log H$	$Q_0$	$I$		$\log K$	$Q_0$	$I$	
1073	0.3785 - 6	34943	-3.19		0.6558 - 5	21613	-4.58	
1173	0.0442 - 5	34211	-3.18		0.0899 - 4	21114	-4.57	
1273	0.5985 - 5	34217	-3.18		0.4524 - 4	21149	-4.57	
1373	0.0759 - 4	33498	-3.18		0.7663 - 4	20782	-4.57	
1473	0.4839 - 4		-3.19		0.0368 - 3		-4.57	
	Mittel	34217	-3.18	$C = -4.27$		21165	-4.57	$C = -5.66$

$$\log H = -\frac{7482}{T} + 1.5 \log T - 3.18. \quad \log K = -\frac{4628}{T} + 1.5 \log T - 4.57.$$

<sup>1</sup> H. BUDDE, Z. anorg. Chem. 78 (1900), 169. (Explos.-Meth.)

<sup>2</sup> G. PREUNER u. J. BROCKMÜLLER, Zeitschr. phys. Chem. 81 (1912), 129.

<sup>3</sup> l. c.

Tabelle 24.  
 $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ .<sup>1</sup>

$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
273.00	0.23538 - 4	3.65424	11952	1.897	
291.34	0.88040 - 4	3.69660	12709	1.913	
322.88	0.87917 - 3	3.76356	11789	1.992	
346.65	0.47294 - 2	3.80983	11723	2.000	
372.78	0.03862 - 1	3.85717		2.004	
			Mittel 12043	1.961	$C = 0.875$
			ber. 11630		

$$\log K = -\frac{2543.2}{T} + 1.5 \log T + 1.961.$$

Tabelle 25.  
 $2\text{CH}_3\text{COOH} = (\text{CH}_3\text{COOH})_2$ .<sup>2 3</sup>

$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
413	0.42177 - 2	3.92392	12949	2.56	
423	0.59945 - 2	3.93951	14085	2.53	
433	0.78283 - 2	3.95473	10866	2.52	
458	0.11893 - 1	3.99130	16926	2.40	
473	0.39620 - 1	4.01229	21336	2.43	
485	0.65658 - 1	4.02861	-4657	2.50	
493	0.63317 - 1	4.03927		2.35	
			Mittel 15232	2.47	$C = 1.38$

$$\log K = -\frac{3331}{T} + 1.5 \log T + 2.47.$$

Tabelle 26.  
 $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ .<sup>4</sup>

$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
657	0.6874 - 4	4.2264	21913	0.649	
672	0.8649 - 4	4.2411	33246	0.629	
677	0.9496 - 4	4.2459	23740	0.650	
698	0.2002 - 3	4.2658	21906	0.641	
723	0.4604 - 3	4.2887	16599	0.612	
748	0.6503 - 3	4.3108	20085	0.531	
773	0.8617 - 3	4.3323		0.489	
			Mittel 22915	0.60	$C = -0.49$
			ber. 24600		

$$\log K = -\frac{5379.4}{T} + 1.5 \log T + 0.60.$$

<sup>1</sup> NATANSON, *Wied. Ann.* **24** [3] (1885), 454; **27** (1886), 606.<sup>2</sup> C. HOLLAND, Dissertation. Berlin 1911.<sup>3</sup> W. NERNST, Berichtigung. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **22**, 37. Dasselbst sollte wohl in Gleichung 3. der Faktor 4 im Nenner fehlen. (Diese Berichtigung erschien während der Korrektur vorliegender Arbeit und wurde noch berücksichtigt. S. auch Tab. 28).<sup>4</sup> F. HORAK, Dissertation. Berlin 1909.



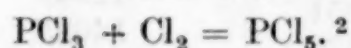
Tabelle 27.



$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
375	0.8865 - 2	3.8610	7701.9	1.02	
382	0.9809 - 2	3.8731	36269	0.99	
383.6	0.0702 - 1	3.8758	5709.8	1.05	
409.8	0.3214 - 1	3.9189	26772	0.89	
411.3	0.3758 - 1	3.9212	-287.9	0.92	
431.6	0.4001 - 1	3.9526	3609.6	0.66	
449.8	0.5010 - 1	3.9795	914.6	0.52	
464.1	0.5351 - 1	3.9999		0.38	
			Mittel 11527	0.8	$C = -0.3$
			ber. 10280		

$$\log K = -\frac{2248}{T} + 1.5 \log T + 0.8.$$

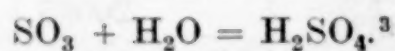
Tabelle 28.



$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
439	0.84757 - 4	3.96369	26540	3.98	
443	0.97285 - 4	3.96960	10284	3.95	
462	0.20898 - 3	3.99696	24295	3.71	
485	0.78597 - 3	4.02861	20299	3.76	
495	0.81776 - 3	4.04191	23303	3.58	
534	0.61899 - 2	4.09131	22658	3.61	
556	0.01242 - 1	4.11760	23284	3.62	
574	0.32035 - 1	4.13836	26821	3.63	
613	0.01326	4.18119		3.74	
			Mittel 22185	3.73	$C = 2.64$

$$\log K = -\frac{4851}{T} + 1.5 \log T + 3.73.$$

Tabelle 29.



$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
621	0.836 - 3	4.1896	18834	0.97	
653	0.193 - 2	4.2223	17627	0.94	
682	0.473 - 2	4.2507	22506	0.89	
725	0.940 - 2	4.2904	13975	0.92	
741	0.046 - 1	4.3047		0.88	

<sup>1</sup> M. TRAUTZ, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 14 (1908), 534.

<sup>2</sup> C. HOLLAND, Dissertation. Berlin 1911. Vgl. Tab. 25.

<sup>3</sup> M. BODENSTEIN u. M. KATAYAMA, *Zeitschr. phys. Chem.* 69 (1909), 26.

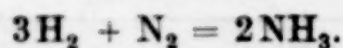
Tabelle 29 (Fortsetzung).

$T$	$\log K$	$1.5 \log T$	$Q_0$	$I$	
646	0.020 - 2	4.2153	23258	0.85	
660	0.201 - 2	4.2292	29560	0.86	
664	0.264 - 2	4.2333	14440	0.88	
693	0.491 - 2	4.2610	32309	0.79	
708	0.721 - 2	4.2750	21712	0.87	
731	0.953 - 2	4.2958	15972	0.88	
756	0.133 - 1	4.3177		0.83	
613	0.732 - 3	4.1812	25611	0.97	
627	0.951 - 3	4.1959	15421	1.01	
639	0.064 - 2	4.2082		0.97	
643	0.125 - 2	4.2123	15550	0.99	
652	0.207 - 2	4.2213	24844	0.96	
660	0.316 - 2	4.2292	21569	0.98	
667	0.398 - 2	4.2361	18618	0.98	
693	0.652 - 2	4.2610	22718	0.95	
729	0.039 - 1	4.2940		0.98	
598	0.579 - 3	4.1650	18073	0.77	
622	0.860 - 3	4.1907	26954	0.98	
635	0.067 - 2	4.2042	18222	1.03	
668	0.410 - 2	4.2372	34673	0.80	
682	0.657 - 2	4.2507	12197	0.99	
701	0.780 - 2	4.2685	22985	1.02	
717	0.955 - 2	4.2832		1.07	
610	0.688 - 3	4.1779	22106	0.97	
635	0.026 - 2	4.2042	21490	0.98	
653	0.246 - 2	4.2223	22493	0.99	
655	0.271 - 2	4.2243	17680	0.99	
680	0.513 - 2	4.2487	22689	0.95	
707	0.796 - 2	4.2741	16069	0.96	
710	0.820 - 2	4.2769	28384	0.95	
747	0.286 - 1	4.3099		1.06	
629	0.855 - 3	4.1970	8193	0.89	
633	0.878 - 3	4.2021	20698	0.86	
653	0.107 - 2	4.2223	51991	0.85	
657	0.217 - 2	4.2264	9735	0.91	
688	0.393 - 2	4.2564	20424	0.75	
711	0.625 - 2	4.2778	14569	0.74	
750	0.893 - 2	4.3126		0.64	
611	0.592 - 3	4.1790	21871	0.86	
629	0.834 - 3	4.1970	22674	0.87	
637	0.942 - 3	4.2061	14701	0.88	
647	0.030 - 2	4.2163	15772	0.84	
660	0.148 - 2	4.2292	21297	0.81	
689	0.473 - 2	4.2573	13138	0.82	
714	0.642 - 2	4.2805		0.73	
Mittel 20800				0.906	$C = - 0.18$

$$\log K = - \frac{4548.5}{T} + 1.5 \log T + 0.906.$$



Tabelle 30.



$T$	$\log K$	$3 \log T$	$Q_0$	$I$	
973	2.53005	8.9643	16428	-2.11 <sup>1</sup>	
1073	3.00164	9.0918	11733	-2.18	
1203	3.40904	9.2408	13880	-2.34	
1273	3.62148	9.3145		-2.39	
			Mittel 14014	-2.25	
973	2.74372		17886	-1.84 <sup>2</sup>	
1073	3.24584		17190	-1.93	
1203	3.77341		13216	-1.98	
1273	3.97918			-2.04	
			Mittel 16097	-1.95	
			ber. 19200		$C = -3.13$ ber. + 0.8

$$\log K = -\frac{4198.5}{T} + 3 \log T - 1.5?$$

Tabelle 31.



$T$	$\log K$	$3 \log T$	$Q_0$	$I$	
573	0.4251 - 14	8.2744	60564	0.48	
623	0.3892 - 12	8.3835	60021	0.54	
673	0.0550 - 10	8.4841	61792	0.58	
723	0.5368 - 9	8.5774	58266	0.66	
773	0.7639 - 8	8.6646	57539	0.65	
823	0.8344 - 7	8.7462	55671	0.64	
873	0.7584 - 6	8.8230	57402	0.59	
923	0.6099 - 5	8.8956	56833	0.58	
1123	0.2635 - 2	9.1512		0.51	
			Mittel 58511	0.58	$C = -1.60$

$$\log K = -\frac{12795}{T} + 3 \log T + 0.58.$$

Tabelle 32.



$T$	$\log K$	$3 \log T$	$Q_0$	$I$	
823	0.1813 - 7	8.7462	51574	-2.18	
873	0.0399 - 6	8.8230	50806	-2.17	
923	0.8019 - 6	8.8956	49661	-2.16	
973	0.4752 - 5	8.9643	52383	-2.17	
1023	0.0893 - 4	9.0030	47366	-2.15	
1073	0.6499 - 4	9.0918		-2.18	
			Mittel 50358	-2.17	$C = -3.26$

$$\log K = -\frac{11012}{T} + 3 \log T - 2.17.$$

<sup>1</sup> F. HABER u. LE ROSSIGNOL, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 14 (1908), 181.

<sup>2</sup> F. JOST, *Z. anorg. Chem.* 57 (1908), 425.

<sup>3</sup> G. PREUNER u. W. SCHUPP, *Zeitschr. phys. Chem.* 68 (1909), 148.

<sup>4</sup> G. PREUNER u. J. BROCKMÜLLER, *Zeitschr. phys. Chem.* 81 (1912), 129.

Tabelle 33.

Reaktion	<i>C</i> gef.	<i>C</i> ber. I	<i>D</i> . I	<i>C</i> ber. II	<i>D</i> . II
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	-0.7	-1.3	-0.6	-0.7	0
$\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$	-0.8	-1.3	-0.5	-0.7	+0.1
$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$	-1.1	-1.6	-0.5	-1.4	-0.3
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	+1.8} +2.0}	+2.3	+0.5 +0.3	+2.4	+0.6 +0.4
$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$	-0.2	+1.4	+1.6	-0.7	-0.5
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$	-2.6} -3.1}	-1.2	+1.4 +1.9	-2.1	+0.5 +1.0
$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	+3.4} +0.9}	+3.4	0 +2.5	+2.7	-0.7 +1.8
$2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$	+3.5	+3.8	+0.3	+3.2	-0.3
$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$	-0.3	+1.5	+1.8	+0.6	+0.9
$3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$	-3	+0.8	+3.8	-1.9	+1.1

Tabelle 34.

Stoff	<i>C</i> für ber. I (nach NERNST)	<i>C</i> für ber. II	<i>D</i>
$\text{H}_2$	1.6	1.2	-0.4
$\text{N}_2$	2.6	2.1	-0.5
$\text{O}_2$	2.8	2.7	-0.1
$\text{NO}$	3.5	3.2	-0.3
$\text{CO}$	3.5	3.2	-0.3
$\text{HCl}$	3.0	2.5	-0.5
$\text{HJ}$	3.4	2.9	-0.5
$\text{SO}_2$	3.3	3.0	-0.3
$\text{NH}_3$	3.3	3.8	+0.5
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	5	5.5	+0.5
(genauer als 3.3)			

Tabelle 35.

„Chemische Konstante“ berechnet aus den Tabellen, mit den Werten II  
aus Tabelle 33.

Stoff	<i>C</i>	Stoff	<i>C</i>	Stoff	<i>C</i>
$\text{S}_2$	-0.2	$\text{H}$	+0.5	$\text{N}_2\text{O}_4$	+7.8
$\text{O}_3$	+8.1	$\text{J}$	+1.8	$\text{COCl}_2$	+5.8
$\text{NO}_2$	+4.3	$\text{S}$	+3.7	$\text{H}_2\text{SO}_4$	+7.6
$\text{SO}_3$	+3.9	$[\text{Cl}]$	+0.2?		



Tabelle 36.

 $C$  berechnet aus  $C = \log L_0 - 0.6$  verglichen mit dem gefundenen  $C$ .

Stoff	$C$ gef.	$C$ ber. II	$C$ ber. aus $\log L_0 - 0.6$ .
H <sub>2</sub>	1.6	1.2	1.8
N <sub>2</sub>	2.6	2.1	2.5
O <sub>2</sub>	2.8	2.7	2.7
HCl	3.0	2.5	2.8
Cl <sub>2</sub>	3.1	—	3.1
CS <sub>2</sub>	3.1	—	3.0
CCl <sub>4</sub>	3.1	—	2.9
HBr	3.2	—	3.3
CHCl <sub>3</sub>	3.2	—	3.1
N <sub>2</sub> O	3.3	—	3.5
NH <sub>3</sub>	3.3	3.8	3.5
SO <sub>2</sub>	3.3	3.0	3.3
Äther	3.3	—	3.3
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.3–5	5.5	3.3
H <sub>2</sub> O	3.6	—	3.8
Aceton	3.7	—	4.1
Propylacetat	3.8	—	4.2
Benzol	4.0	—	4.8
Alkohol	4.1	—	4.7

**Besprechung der Ergebnisse.**

Den Tabellen habe ich wenig hinzuzufügen. Ich glaube den Nachweis darin erbracht zu haben, daß die rechnerische Vereinfachung in der Darstellung von Gasgleichgewichten durch den Additivitätssatz im allgemeinen mit einer recht großen Genauigkeit verbunden ist.

Wo der größte Widerspruch zu erwarten war, bei Kohlensäure, blieb er aus. Wo die Ungenauigkeit der Messungen durch die Unvollkommenheit der berechneten Wärmetönung erwiesen ist, beim umstrittenen Ammoniak, wo der Einfluß ungenauer chemischer Konstanten am größten sein muß ( $\Sigma \nu = 2$ ), ist die Übereinstimmung am wenigsten gut. Beim Wasserdampf zeigen die Wärmetönungen gleichfalls große Schwankungen und doch erreicht hier die Differenz gegen die NERNSTschen Konstanten nur 1.4. Beim Nitrosylchlorid war wegen der Unvollkommenheit des NOCl-Gases, von dem 2 Mole auf der einen Seite stehen, gegenüber einem Mol Cl<sub>2</sub> und dem idealen NO eine große Abweichung zu erwarten. Trotzdem ist gerade hier die Übereinstimmung glänzend, wie ich schon früher ausführlich zeigte.

Die Darstellung des Wassergasgleichgewichts an Hand der Messungen von HABER und seinen Mitarbeitern ist vortrefflich,

ebenso die des NO-Zerfalls und der HCl- und HJ-Gleichgewichte. Die wegen der einseitigen Lage des Gleichgewichts und der Unentbehrlichkeit größerer Katalysatormengen wenig genaue Messung des  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ -Zerfalls zeigt dementsprechend auch sehr starke Schwankungen der Wärmetönung und hier sind die Zahlenwerte der Konstanten durch Adsorption und unvollkommene Gasnatur der Komponenten sicher stark nach einer Seite verschoben. Auf diese Zahlen kann man also, wie ich glaube, sich nicht in dem Maße stützen, wie auf die anderen Tabellen, vollends, wo ich neuerdings auch hier Störung durch andere chemische Stoffe, als  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  bemerkt habe.

Meine Hoffnung, systematische Abweichungen von der Additivität an den homogenen Gasgleichgewichten zu entdecken oder wenigstens Abweichungen da zu finden, wo sie nach den Widersprüchen gegen die spezifischen Wärmen bestehen sollten, hat sich nicht erfüllt. Vielmehr widersprechen die guten Übereinstimmungen der Gleichgewichte nun jenen Widersprüchen. Sollte die Additivität aller Erwartung zum Trotz doch streng gelten? Wie soll man dann freilich die Widersprüche der spezifischen Wärmen selbst erklären?

Der Additivitätssatz hat sich bei den homogenen Gasgleichgewichten ausgezeichnet bewährt, ist nach seinen Voraussetzungen (rein empirischer Satz) einfacher, als bisherige Näherungsformeln zur Berechnung von Gleichgewichten, in der Form genau ebenso einfach, meist innerhalb der Fehlergrenzen auch im Einklang mit den heute angenommenen chemischen Konstanten.

Damit halte ich die Prüfung der Frage nach der Additivität von  $C_v - 3/2 R$  für soweit abgeschlossen, als es nur an Hand des heute schon vorliegenden Zahlenmaterials möglich ist. Das Ergebnis ist die Gewißheit, daß der Satz an der Spitze vorliegender Abhandlung (Ungefähradditivität für Gase ähnlicher Idealität; atomare Gase unentschieden) wirklich den Tatsachen entspricht.

Ob die oft merkwürdig unsystematischen Abweichungen (bei den gemessenen spezifischen Wärmen) fehlerhaften Annahmen und nicht doch Tatsachen entsprechen, werden experimentelle Messungen vielleicht entscheiden. Sie erfordern längere Zeit. Deshalb glaubte ich einstweilen schon das heutige Material mit den Forderungen (auch strenger) Additivität vergleichen zu sollen.



Der Vergleich ist so ausgefallen, daß sich Anwendung der ungefähren und genauere Untersuchung der strengen Additivität von  $C_p - 3/2 R$  wohl lohnt. Und so habe ich keine Ursache, den Standpunkt zu ändern, den ich am Beginn vorliegender Abhandlung zitiert und nie verlassen habe.

**Heidelberg**, Physikalisch-Chemische Abteilung des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, 9. Januar 1916.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Januar 1916.

---

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für  
physikalische Chemie der Universität Göttingen. XCII.**

**Die Legierungen des Mangans mit Gold.**

Von L. HAHN und S. KYROPOULOS.

Mit 2 Figuren im Text.

Legierungen von Gold mit Mangan sind von ROBERTS-AUSTEN<sup>1</sup> und OSMOND<sup>2</sup> untersucht worden. Die Untersuchungen dieser Autoren bezweckten indessen nicht den Entwurf eines Zustandsdiagramms, sondern erfolgten vielmehr im Zusammenhang von Untersuchungen über die Änderung der mechanischen Eigenschaften des Goldes durch Zusatz fremder Metalle und betrafen nur Legierungen sehr geringen Mangangehaltes.

Zu den vorliegenden Untersuchungen wurde aluminothermisch dargestelltes Mangan von Kahlbaum verwendet. Die Analyse desselben ergab 91.7% Mn, 5.3% Al, 0.7% Fe, 0.5% Si und 0.4% Cu. Das Feingold wurde uns von W. C. Heraeus freundlichst leihweise überlassen.

Die Schmelzen wurden im Kurzschlußofen in Porzellanrohren hergestellt und die Temperaturen mit dem Platin-Platinrhodium-Thermoelement gemessen.

Zum Schutze gegen Oxydation wurde während der Schmelzversuche Stickstoff über die Schmelze geleitet. Trotz dieser Maßnahme trat bei den Legierungen von 10—50 Atom-% Gold ein Abbrand von etwa 1% ein. Diese Legierungen griffen außerdem die Schmelz- und Schutzrohre stark an. Das Mangan drang hierbei in die Wand des Schutzrohres ein, die sich bis zu einer Tiefe von etwa 1 mm grau färbte. Das Schutzrohr wurde hierbei bisweilen schon in 5 Minuten zerstört. Daher wurden die Schmelzen möglichst kurze Zeit über 1300° erhitzt und nach guter Mischung wurde sofort die Abkühlungskurve bestimmt. Eine vollkommene Mischung

<sup>1</sup> *Phil. Trans.* 179 (1888) 339; *Engineering* 52 (1891).

<sup>2</sup> *Phil. Trans.* 187 (1896), 417; *Bull. soc. d'Encour.* [5], 1 (1896), 1136.



der beiden flüssigen Metalle ist wegen ihrer großen Dichtedifferenz recht schwer zu erzielen. Wenn, wie die mikroskopische Untersuchung der längsdurchschnittenen Reguli zeigte, die Mischung keine hinreichende war, so wurden die Reguli nochmals geschmolzen und möglichst gut gemischt. Die Temperaturen des Beginns und des Endes der Kristallisation, zu deren Feststellung je 20 g der Legierung dienten, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1.

Legierung				Temperaturen des		Kristalli- sations- intervall	Härte
Gewichts- Prozente		Atom-		Beginns der Kristallisation	Endes		
Au	Mn	Au	Mn				
0	100	0	100	1267°	1250°	17°	6
28.5	71.5	10	90	1179°	1144°	36°	5—6
47.3	52.7	20	80	1116°	1070°	45°	4
60.4	39.6	30	70	1065°	1001°	64°	3
63.0	37.0	35	65	1070°	974°	96°	3
68.3	31.7	37.5	62.5	1105°	zu unbest.	—	3
70.5	29.5	40	60	1136°	1026°	110°	3
72.6	27.4	42.5	57.5	1157°	1138°	19°	3—4
74.6	25.4	45	55	1176°	1098°	78°	3—4
78.2	21.8	50	50	1195°	1150°	45°	3—4
81.4	18.6	55	45	1160°	1126°	34°	3
85.7	14.3	62.5	37.5	1044°	1015°	29°	3
91.5	8.5	75	25	945°	904	41°	3
96.2	3.8	87.5	12.5	981°	937°	44°	3—2
100	0	100	0	1061°	1056°	5°	2

Die Temperatur des Beginns der Kristallisation war auf den Abkühlungskurven scharf zu bestimmen. An den ihr entsprechenden Knick auf der Abkühlungskurve schloß sich ein Intervall an, dessen Ende sehr undeutlich war. Eine ungefähre Bestimmung dieses Intervalls wurde in der Weise ausgeführt, daß an die Abkühlungskurve zu Beginn der Kristallisation eine Tangente gelegt und ihr Schnittpunkt mit der verlängerten Abkühlungskurve nach Ende der Kristallisation bestimmt wurde. Die so ermittelten Temperaturen des Endes der Kristallisation sind in der Tabelle aufgeführt.

Sowohl auf der Abkühlungskurve des Mangans als auch auf der des Goldes findet man an Stelle eines Haltepunktes wegen der langsamen Wärmeübertragung an das Porzellanschutzhrohr des Thermoelements ein Intervall von 17° bei Mangan und von 5° bei Gold.

Die Kurve des Beginns der Kristallisation zeigt ein ausgesprochenes Maximum bei 50 Atom-% Gold und zwei deutlich aus-

geprägte Minima bei 32.5 bzw. 77.5 Atom-% Gold. In diesen drei Punkten, bei 32.5; 50 und 77.5 Atom-% Gold, sollte, weil hier die Zusammensetzung der Schmelze und der sich aus ihr ausscheidenden Mischkristalle dieselbe sein muß, bei guter Wärmeleitung zum Thermo-  
element das Kristallisationsintervall verschwinden. Wenn auch diese Bedingung bei unseren Versuchen nicht zutraf, so müßten

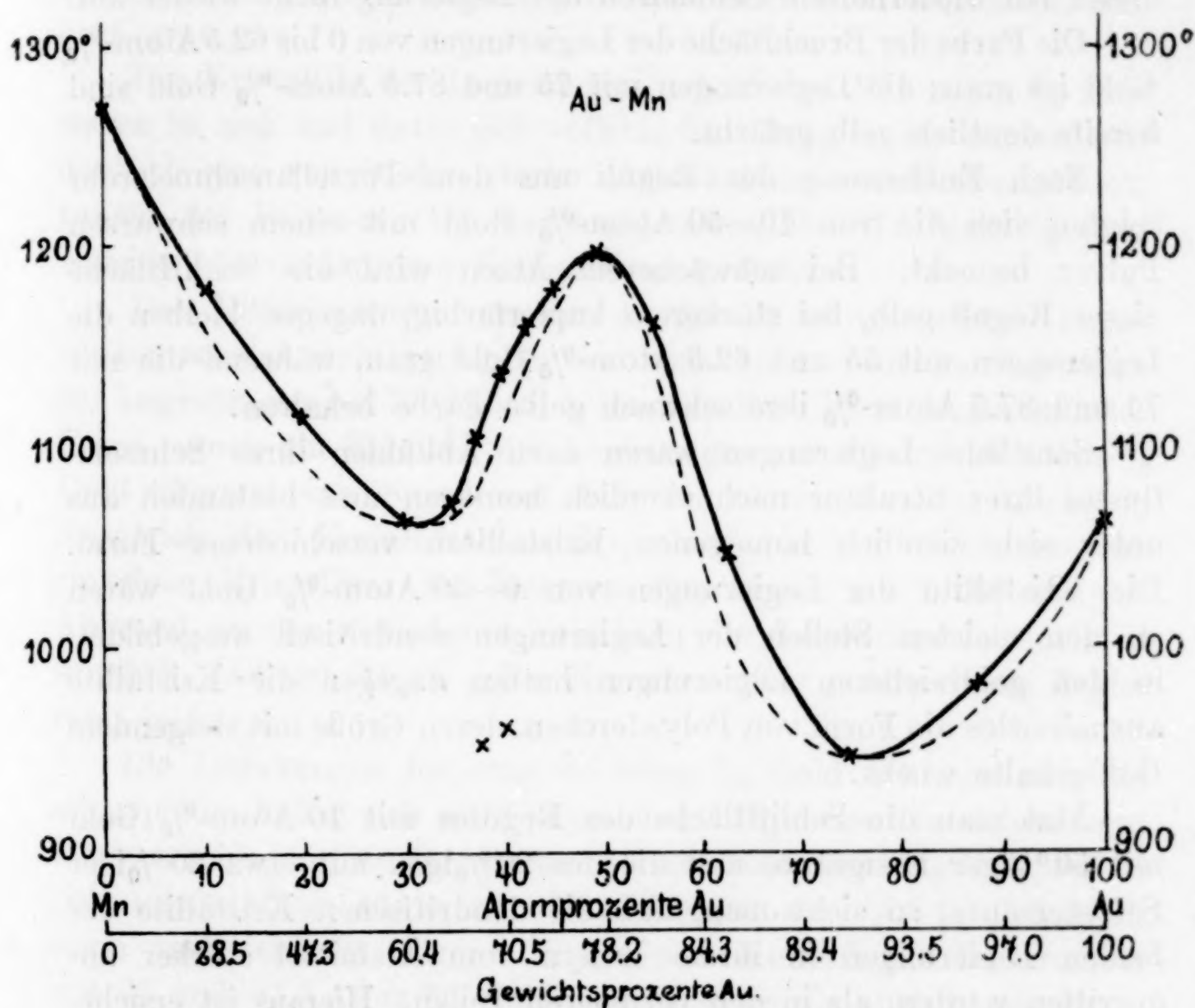


Fig. 1.

doch in diesen Punkten die Intervalle Minima aufweisen. In Wirklichkeit ist das nicht der Fall, da die Temperatur des Endes der Kristallisation zu undeutlich war, um genauer bestimmt werden zu können.

Die Kurve des Beginns der Kristallisation, deren Verlauf ziemlich genau bestimmt worden ist, ist im Diagramm Fig. 1 voll ausgezogen, die Kurve des Endes der Kristallisation dagegen nur punktiert gezeichnet, so daß sie die Kurve des Beginns der Kristallisation im Maximum und in den Minimalpunkten berührt.



Bemerkenswert ist, daß bei der Konzentration von 37.5 Atom-% Gold auf zwei voneinander unabhängigen Abkühlungskurven und einer Erwärmungskurve ein Umwandlungspunkt von etwa 35 Sekunden Zeitdauer bei etwa 950° gefunden wurde. Auch bei der benachbarten Legierung mit 40 Atom-% Gold wurde ein Haltepunkt von etwa 52 Sekunden Zeitdauer bei etwa 960° gefunden, doch trat dieser bei wiederholtem Schmelzen der Legierung nicht wieder auf.

Die Farbe der Bruchfläche der Legierungen von 0 bis 62.5 Atom-% Gold ist grau; die Legierungen mit 75 und 87.5 Atom-% Gold sind bereits deutlich gelb gefärbt.

Nach Entfernung der Reguli aus dem Porzellanschmelzrohr zeigten sich die von 10—50 Atom-% Gold mit einem schwarzen Pulver bedeckt. Bei schwächerem Ätzen wird die Schlifffläche dieser Reguli gelb, bei stärkerem kupferfarbig, dagegen bleiben die Legierungen mit 55 und 62.5 Atom-% Gold grau, während die mit 75 und 87.5 Atom-% ihre schwach gelbe Farbe behalten.

Sämtliche Legierungen waren nach Abkühlen ihres Schmelzflusses ihrer Struktur nach ziemlich homogen und bestanden aus unter sich ziemlich homogenen Kristalliten verschiedener Form. Die Kristallite der Legierungen von 0—50 Atom-% Gold waren an den meisten Stellen der Legierungen dendritisch ausgebildet, in den goldreicheren Legierungen hatten dagegen die Kristallite ausnahmslos die Form von Polyederchen, deren Größe mit steigendem Goldgehalte wuchs.

Ätzt man die Schlifffläche des Regulus mit 10 Atom-% Gold mit 50%iger Essigsäure und die des 20%igen mit etwa 20%iger Salpetersäure, so sieht man, daß die dendritischen Kristallite der beiden Legierungen in ihrem Innern vom Ätzmittel stärker angegriffen werden, als in den peripheren Teilen. Hieraus ist ersichtlich, daß sie im Innern manganreicher sind. Die Kristallite der beiden Legierungen sind also Schichtkristalle, deren innere Schichten entsprechend dem Vorgange der Kristallisation manganreicher sind als die äußeren.

Die Legierung mit 30 Atom-% Gold nahm beim Schleifen und Polieren eine Reliefstruktur an, in der die im Relief stehenden Teile ein Maschenwerk bildeten. Das Innere jeder Masche war also weicher als ihr Rand. In diesen Rändern erschienen beim Ätzen mit Salpetersäure schmale Säume, die Andeutungen einer eutektischen Struktur zeigten. Nach einstündigem Erhitzen auf 1000° waren diese Eigentümlichkeiten verschwunden und die Legierung bestand aus homogenen

Polyedern. Ähnlich, wenn auch weniger deutlich, trat dasselbe bei den benachbarten Legierungen von 35—42.5 Atom-% Gold auf.

Auf den Schliffflächen der Legierung mit 50 Atom-% traten nach dem Ätzen kupferrote Kristallite, umgeben von schmalen gelben Säumen, auf. Auch bei den Legierungen mit 55 und 62.5 Atom-% Gold traten diese schmalen hellen Säume auf. Die Flächen der Kristallite selbst färbten sich aber hier nicht kupferrot, sondern grau.

Die Kristallite der Legierungen mit 75 und 87.5 Atom-% Gold waren in sich und unter sich vollständig homogen; sie zeigten sehr deutlich eine verschieden starke Ätzbarkeit in verschiedenen Richtungen der Polyeder. Die Legierungen von 55—87.5 Atom-% Gold wurden mit verdünntem Königswasser geätzt.

Das Diffusionsvermögen des Goldes in manganreichen Legierungen scheint recht gering zu sein, denn eine 5stündige Exposition der Legierungen bei 700° hatte keine merkliche Homogenisierung zur Folge. Auch ein Erhitzen der Legierungen mit 10 und 20 Atom-% Gold während einer Stunde auf 1000° führte nur zu einem schwachen Ausgleich der Konzentrationsunterschiede in den Schichten der einzelnen Kristallite. Bei längerem Exponieren auf 1000° war der Abbrand an den peripheren Schichten der Legierungen manchmal so stark, daß sich kleine gelbe Körnchen einer goldreicheren Legierung bildeten.

Die Legierungen bis etwa 55 Atom-% Gold erwiesen sich als sehr spröde, ließen sich nicht sägen und zersprangen bei schwachem Hammerschlage. Die Reguli von 55 und 62.5 Atom-% Gold ließen sich schon etwas hämmern. Der Regulus von 62.5% ließ sich, wenn auch schlecht, sägen. Hingegen ließen sich die Legierungen mit 75 und 87.5 Atom-% Gold sowohl sägen als auch hämmern.

Bezüglich der Härte finden sich in der Tabelle Angaben nach der MOHSSchen Skala. Mit wachsendem Goldgehalte sinkt die Härte schnell und erreicht bei den Legierungen mit 30—37.5 Atom-% Gold in der Nähe des ersten Minimums der Schmelzkurve ein Minimum. Hierauf steigt die Härte mit wachsender Temperatur des Beginns der Kristallisation ein wenig an bis zum Maximum der Schmelzkurve und nimmt von hier beständig ab.

Ob bei der Konzentration von 50 Atom-% eine Verbindung vorliegt, ließe sich durch Bestimmung der Schmelzwärme entscheiden.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> G. TAMMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 87 (1914), 357.



Nach Abschluß dieser Arbeit wurde uns eine Arbeit von N. PARRAVANO<sup>1</sup> über Gold-Manganlegierungen bekannt. Von 100 bis etwa 65 Gew.-% Gold herab stimmen unsere Befunde mit denen PARRAVANOS im großen und ganzen überein. Bei den manganreicheren Legierungen ist hingegen keine Übereinstimmung vorhanden. PARRAVANO fand ein Eutektikum im Bereiche von 70—25 Gew.-% Gold bei 1085° und außerdem noch Haltepunkte bei 1140°. PARRAVANO hatte sein Mangan von DE HAËN bezogen; eine Analyse desselben hat er leider nicht angegeben. Vor Jahren wurden in hiesigem Institute mit diesem Mangan sehr schlechte Erfahrungen gemacht. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß größere Mengen von Beimengungen, vielleicht Silicium, in dem von PARRAVANO benutzten Mangan die Unterschiede gegen unsere Befunde verursachen. Auch das von uns benutzte Mangan von Kahlbaum war durchaus nicht rein, sondern enthielt als Hauptbeimengung 5% Aluminium.

Auch betreffs der Härte sind unsere Befunde von denen PARRAVANOS verschieden. Dieser fand, daß die Brinellhärte der Legierung mit maximalem Schmelzpunkt, welche 50 Atom-% Mangan enthält, ein Minimum der Härte zeigt, während wir nach der Ritzmethode (MOHSSche Skala) ein Maximum fanden.

#### **Die Zusammensetzung der säureunlöslichen Rückstände von Gold-Manganlegierungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der ursprünglichen Legierungen.**

Bekanntlich löst sich Mangan leicht in Säuren, während Gold in denselben unlöslich ist. Behandelt man also Gold-Manganlegierungen mit Säuren, so müßte sich die Zusammensetzung der Rückstände in Abhängigkeit von der ursprünglichen Zusammensetzung der Legierungen so ändern, wie es die Schutztheorie von G. TAMMANN<sup>2</sup> fordert, wenn in der Legierungsreihe keine Au-Mn-Verbindung vorkommt, die dem Säureangriff widersteht.

Die Untersuchung der Au-Mn-Legierungen hat ergeben, daß Gold und das von uns benutzte Mangan eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden, auf deren Schmelzkurve ein Maximum und zwei Minima hervortreten. Die Zusammensetzung des Maximums entspricht sehr nahe der Zusammensetzung AuMn. Man könnte also annehmen, daß dieses Maximum durch Ausscheidung einer Ver-

<sup>1</sup> Gazz. chim. Ital. 45 I (1915), 293.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 90 (1914), 297.

bindung AuMn verursacht wird, die sowohl mit Au als auch mit Mn eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bildet. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß die Gold-Manganverbindung auch von Säuren angegriffen wird. Wenn dies der Fall ist, dann dürfte ein wesentlicher Unterschied in der Konzentrationsabhängigkeit der Rückstände von der ursprünglichen Zusammensetzung der Legierungen bei den Gold-Manganlegierungen, gegenüber der bei Au-Ag und Au-Cu bekannten Abhängigkeit nicht auftreten.

Bei Ausführung der Versuche mit den Au-Mn-Legierungen ist man im Vergleich zu den Au-Ag- und Au-Cu-Legierungen im Nachteil, da diese zu Plättchen bestimmter Oberfläche verarbeitet werden können, während die Au-Mn-Legierungen so spröde sind, daß Bruchstücke von unregelmäßiger Gestalt und einem Höchstdurchmesser von etwa 5 mm zur Behandlung mit Salzsäure genommen werden mußten. Infolge der dadurch bedingten größeren Dicke im Vergleich zu den nur 0.1 mm dicken Gold-Silberplättchen, welche von G. TAMMANN extrahiert wurden, mußte die Extraktionsdauer sehr verlängert werden. Außerdem ist zu erwähnen, daß die Au-Mn-Legierungen wegen des leichten Abbrands nicht vollständig homogenisiert werden können, was bei den Au-Ag-Legierungen bekanntlich leicht ausgeführt werden kann. Ferner tritt bei den Au-Mn-Legierungen eine störende Nebenreaktion auf. Kocht man Mangan eine Stunde lang mit destilliertem Wasser, so bildet sich Mangansuperoxyd in sehr beträchtlicher Menge; dieses braune Pulver entwickelt mit Salzsäure lebhaft Chlor.

Dieselbe Reaktion tritt ein beim Kochen der Gold-Manganreguli mit 20%iger wässriger Salzsäure und führt zur Auflösung von Gold. Zwar wird dieses, solange noch Mangan vorhanden, wieder niedergeschlagen, kann indessen unkontrollierbare Einflüsse auf die Gestalt und die Angreifbarkeit der Legierungsstücke ausüben. Es ist demgemäß auch von vornherein zu erwarten, daß beim Auskochen einer jeden dieser Legierungen ein Zeitpunkt auftreten wird, an dem nachweisbare Goldmengen in Lösung gehen werden. Dies trat auch in der Tat bei den zwei goldärmsten und der goldreichsten Legierung nach 300-, 400- und 200stündigem Auskochen ein, und zwar, wie zu erwarten war, als fast alles Mangan herausgelöst war (s. Tab. 2).

Homogenisierte Stücke von etwa 1—2.5 g sämtlicher erschmolzenen Legierungen wurden der Extraktion durch siedende 20%ige Salzsäure am Rückflußkühler unterworfen. Salpetersäure



Tabelle 2.

Mangan- gehalt der Legierung	Gew.- %/o	Atom- %/o $\frac{M}{M+N}$	Ausgangs- gewicht und Mn- Gehalt g	Gewichtsabnahmen									
				nach 26 stünd. Kochen	nach 125 stünd. Kochen	nach 197 stünd. Kochen	nach 293 stünd. Kochen	nach 413 stünd. Kochen	nach 797 stünd. Kochen	n. 1157 stünd. Kochen	g	in % Mn = 100α	in % Mn = 100α
75.1	90		$\left\{ \begin{array}{l} 1.2060 \\ \text{Mn:} 0.8628 \end{array} \right\}$	0.8335	0.8566	99.3	0.8601	99.7	—	—	—	—	—
52.7	80		$\left\{ \begin{array}{l} 1.9680: \\ \text{Mn:} 1.0370 \end{array} \right\}$	0.9308	0.9756	94.1	0.9828	94.8	0.9959	96.0	Gold gelöst	—	—
39.6	70		$\left\{ \begin{array}{l} 1.5180 \\ \text{Mn:} 0.6011 \end{array} \right\}$	0.1084	0.1678	27.9	0.1985	33.2	0.2571	42.8	0.3153	52.5	79.7
29.5	60		$\left\{ \begin{array}{l} 0.9953 \\ \text{Mn:} 0.2936 \end{array} \right\}$	0.0360	0.0455	15.5	0.0509	17.3	0.0637	21.7	0.1320	44.9	56.2
25.4	55		$\left\{ \begin{array}{l} 2.5956 \\ \text{Mn:} 0.6595 \end{array} \right\}$	0.0400	0.0474	7.2	0.0543	8.2	0.0715	10.8	—	—	—
21.8	50		$\left\{ \begin{array}{l} 2.5264 \\ \text{Mn:} 0.5512 \end{array} \right\}$	0.0356	0.0382	6.9	0.0408	7.4	0.0481	8.7	—	—	—
18.6	45		$\left\{ \begin{array}{l} 2.1680 \\ \text{Mn:} 0.4034 \end{array} \right\}$	0.0207	0.0252	6.3	0.0296	7.4	0.0454	11.3	—	—	—
14.3	37.5		$\left\{ \begin{array}{l} 1.7891 \\ \text{Mn:} 0.2559 \end{array} \right\}$	0.0104	0.0123	4.8	0.0135	5.3	0.0159	6.2	—	—	—
8.5	25		$\left\{ \begin{array}{l} 2.1522 \\ \text{Mn:} 0.1829 \end{array} \right\}$	0.0032	0.0037	2.0	0.0049	2.7	0.0065	3.6	—	—	—
3.8	12.5		$\left\{ \begin{array}{l} 1.6560 \\ \text{Mn:} 0.0629 \end{array} \right\}$	0.0014	0.0019	3.0	—	—	—	—	—	—	—

Gold gelöst

bewährte sich nicht, da die mit ihr behandelten Stücke zu einem Pulver aus Gold und Mangansuperoxyd zerfielen, während bei der Extraktion mit Salzsäure die Stücke nicht zerfielen und daher nach Abspülen und Trocknen bequem gewogen werden konnten.

In der Tabelle 2 sind die Resultate der Extraktion wiedergegeben. Wie bei den Gold-Silber- und Gold-Kupferlegierungen zeigen sich auch hier zwei getrennte Reaktionen, eine schnell

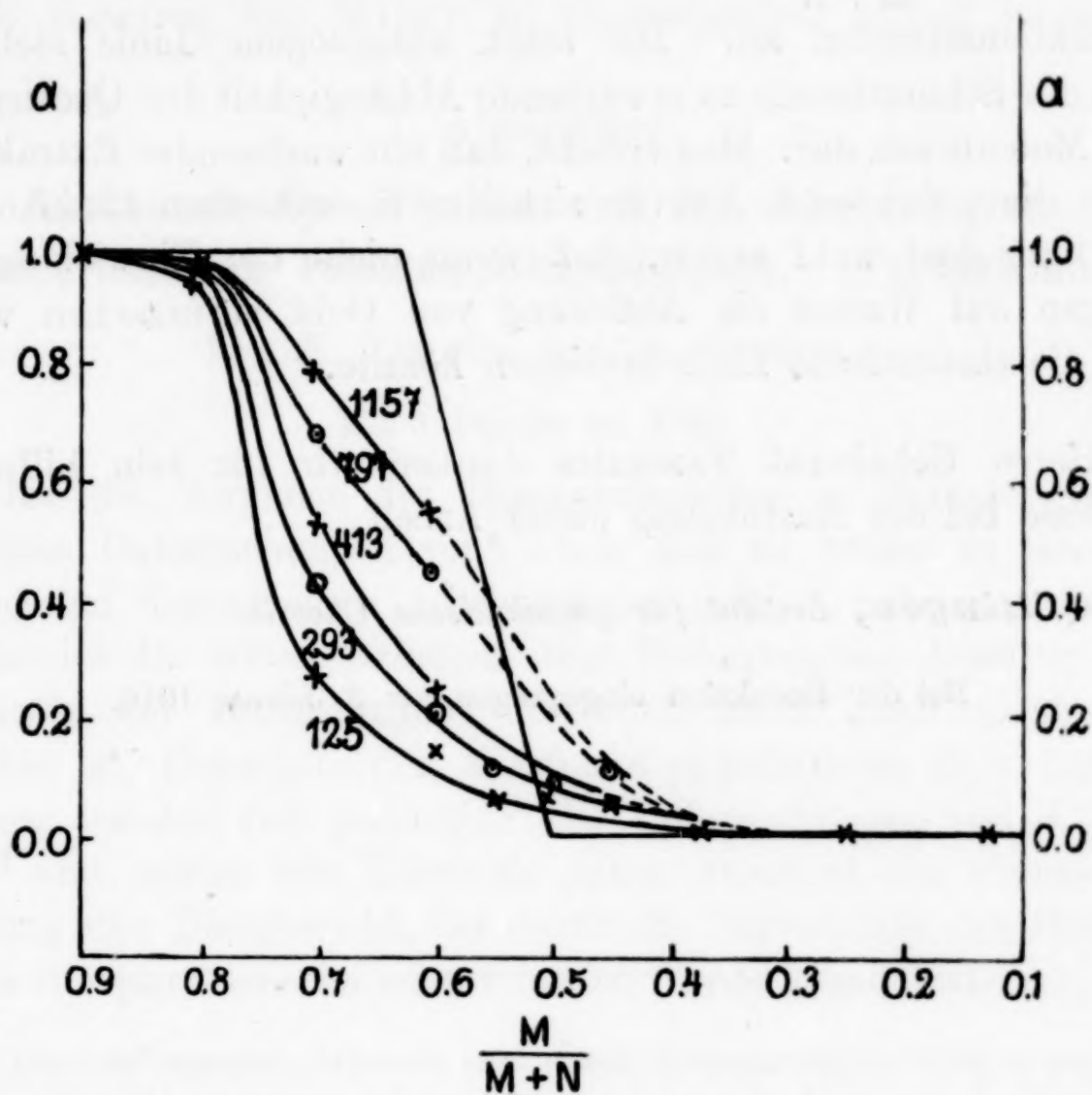


Fig. 2.

und eine viel langsamer verlaufende. Erstere hat sich in den ersten 26 Stunden Auskochens vollzogen, während die zweite nur äußerst langsam verläuft.

Den Legierungen mit 90 und 80 Atom-% Mangan wird verhältnismäßig rasch alles Mangan entzogen, langsamer der Legierung von 70 Atom-%, deren Extraktion nicht bis zur Erschöpfung durchgeführt wurde, während die darauf folgenden Legierungen geringeren Mangangehaltes eine noch wesentlich geringere Abnahme desselben zeigen. Den geringen abgegebenen Manganmengen entspricht auch in diesem Gebiete ein starker Einfluß der oben ausführlich erörterten



Störungen. Dieser Einfluß geht bei den erwähnten Konzentrationen so weit, daß auch bei den Legierungen mit weniger als 50 Atom-% Mangan beim Auskochen Gewichtsverluste eintreten, die die der Au-Ag- und Au-Cu-Legierungen beträchtlich übertreffen.

Die Fig. 2 stellt für verschiedene Extraktionsdauer die Abhängigkeit des Quotienten  $\alpha = \frac{\text{gelöste Menge}}{\text{ursprüngliche Menge}}$  vom Molenbruch des Mangans  $\frac{M}{M+N}$  dar. Die Zahlen an den Kurven geben die Extraktionsstunden an. Die stark ausgezogene Linie stellt die nach der Schutztheorie zu erwartende Abhängigkeit des Quotienten  $\alpha$  vom Molenbruch dar. Man ersieht, daß mit wachsender Extraktionsdauer die gefundenen Kurven sich der theoretischen Linie nähern und man darf wohl sagen, daß wenn nicht die Einwirkung von Mangan auf Wasser die Auflösung von Gold verursachen würde, man die theoretische Linie erreichen könnte.

Herrn Geheimrat TAMMANN danken wir für sein hilfreiches Interesse bei der Ausführung dieser Arbeit.

**Göttingen, Institut für physikalische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1916.

## **Über den Basenaustausch der Silikate.<sup>1</sup>**

Von E. RAMANN, SEB. MÄRZ†, K. BIESENBERGER und A. SPENDEL.

I. Abhandlung.

### **Austausch der Alkalien und des Ammons von wasserhaltigen Tonerde-Alkalisilikaten. (Permutiten.)**

Von E. RAMANN und A. Spengel.

Mit 3 Figuren im Text.

Über die Vorgänge des Basenaustausches in Silikaten liegen zahlreiche Untersuchungen vor<sup>2</sup>, ohne daß sie bisher zu übereinstimmenden theoretischen Anschauungen geführt haben.

Bereits die ersten Arbeiten über Bodensorption brachten den Gegensatz der Auffassungen, der auch heute noch nicht ausgeglichen ist. Chemische (TH. WAY) und physikalische (J. v. LIEBIG) Deutung standen sich gegenüber; die Untersuchungen von J. LEMBERG<sup>3</sup> und später von THUGUTT gaben zunächst der chemischen Richtung das Übergewicht, bis durch die Fortschritte der Kolloidchemie die physikalische erneut in den Vordergrund trat.

<sup>1</sup> Die vorliegenden Arbeiten sind durch bodenkundliche Fragen angeregt worden. Für die wissenschaftliche Erkenntnis des Bodens, wie für Pflanzenernährung und Düngerlehre ist eine Durcharbeitung der Vorgänge, welche bisher als „Bodenabsorption“, besser „Sorption des Bodens“ bezeichnet worden sind, notwendig. Eine rationelle Methode der chemischen Bodenanalyse ist erst zu erwarten, wenn die Grundlagen der im Boden verlaufenden Umsetzungen festgestellt sind. Die Untersuchungen sind im „Bodenkundlichen Laboratorium der Kgl. Bayerischen forstlichen Versuchsanstalt“ durchgeführt und sowohl vom bayerischen Finanzministerium wie vom Ministerium des Innern durch Bereitstellen von Mitteln gefördert worden.

Dr. SEB. MÄRZ ist am 1. Juli 1915 bei Arras gefallen. MÄRZ war gleich ausgezeichnet durch seine persönlichen Eigenschaften wie durch wissenschaftliche Tüchtigkeit; wir bewahren dem Freunde und Mitarbeiter dankbares und ehrendes Erinnern.

E. RAMANN.

<sup>2</sup> Literatur bei P. EHRENBERG, Bodenkolloide. S. 253. 1915.

<sup>3</sup> Zeitschr. geol. Ges. namentlich: 1876, S. 318.



R. GANS<sup>1</sup> führte durch seine Arbeiten nicht nur die wasserhaltigen Tonerden und ein- und zweiwertige Basen enthaltenden Silikate in die Technik ein, sondern kam auch zu bestimmten Auffassungen über deren chemische Konstitution.

In den Permutiten war zugleich ein geeignetes Material für wissenschaftliche Bearbeitung gegeben, sie sind auch von uns überwiegend benutzt worden. Die Permutit-Aktiengesellschaft in Berlin hat uns hierzu ein verhältnismäßig einheitliches und gut reagierendes Material überlassen.

### 1. Das Rohmaterial und seine Reinigung.

Das Rohmaterial ist Natriumpermutit. Es ist ein in eckige Körner und Stücke zerfallenes Material. Unter dem Mikroskope verhält es sich einheitlich; es ist amorph, zeigt aber vielfach Spannungsdoppelbrechung, die nach längerer Berührung mit Wasser verschwindet. Die Einheitlichkeit unterscheidet dieses Präparat für die Zwecke der Arbeit vorteilhaft von anderen Permutiten, die durch ihr mikroskopisches Verhalten wie durch wechselnde Anfärbbarkeit mit geeigneten Farbstoffen weniger gleichmäßige Beschaffenheit erkennen lassen.

Die qualitative Untersuchung ergab neben Natrium-Tonerdesilikat kleine Mengen von Eisen, etwas reichlicher Kalk, der zum Teil als Carbonat vorhanden ist und Spuren von Schwefelsäure. Es sind dies wahrscheinlich aus den Waschwassern stammende Verunreinigungen.

Die Analyse ergab

	in Äquivalenten	
SiO <sub>2</sub> = 43.13 %	SiO <sub>4</sub> = 0.717	SiO <sub>4</sub> : Al : -Basen
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 19.65 %	Al = 0.390 (als	Al = 1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 0.25 %	Fe = 0.015	0.717 : 0.390 : 0.336
CaO = 2.30 %	Ca = 0.015	1.8 : 1 : 0.86
Na <sub>2</sub> O = 9.96 %	Na = 0.321	

Glühverlust = 25.13 %

Es liegt also<sup>1</sup> ein Aluminatsilikat im Sinne von R. GANS vor<sup>2</sup>; das Äquivalentverhältnis von Al zu den Basen ist annähernd 1:1.

Der Permutit verlor an der Luft Wasser, nach einem halben Jahre betrug der Glühverlust nur noch 21.85 %, zugleich war auch die Zersetzbarkeit durch sehr verdünnte Säuren etwas vermindert.

<sup>1</sup> *Jahrb. preuß. geol. Landesanstalt.* 1902, S. 1; 1906, S. 63; *Int. Mitt. f. Bodenkunde.* 3 (1913), 529.

<sup>2</sup> *Jahrb. preuß. geol. Landesanstalt.* 1902, S. 13.

Als Ausgangspunkt für unsere Arbeiten wurde ein bei 120° getrockneter Permutit mit 11.50% Wasser (gefunden 11.39% und 11.59%), einem Kieselsäuregehalt von 50.57% und 0.40%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  benutzt.

Spätere Analysen ließen erkennen, daß die Zusammensetzung der ganzen Permutitmenge nicht in allen Teilen einheitlich war und daß der Gehalt an Tonerde etwas schwankt; diese Abweichungen sind aber nicht so erheblich, daß dadurch die Durchführung der Arbeit behindert wurde.<sup>1</sup>

Zur Reinigung des Rohmaterials wurde es mit 10% Chlornatriumlösung so lange behandelt, bis Calcium in der ablaufenden Lösung nicht mehr nachweisbar war. Das Material war demnach in fast reinen Natriumpermutit übergeführt. Die Analyse ergab in Äquivalenten und für 1 g Ausgangsmaterial in absoluten Gewichten (g):

Analyse 2.	g	äqu.	Äquivalentverhältnis
$\text{SiO}_4$	= 0.7756	= 0.843	$\text{SiO}_4 : \text{Al} : \text{Na}$
Al	= 0.1363	= 0.504	1.6 : 1 : 0.9
Na	= 0.1049	= 0.456	

Ein anderer von uns häufig benutzter Weg der Reinigung bestand in Behandlung des Rohpermutits mit 10% Ammonnitratlösung und Rückverwandlung des gebildeten Ammonpermutits in die Natriumverbindung. Die Ammonsalze wirken rasch ein und lösen auch kleine Mengen von Kalkkarbonat schneller als Chlornatrium.

Ein auf diese Weise gewonnener Na-permutit ergab:

Analyse 3.	g	äqu.	Äquivalentverhältnis
$\text{SiO}_4$	= 0.7561	= 0.822	$\text{SiO}_4 : \text{Al} : \text{Na}$
Al	= 0.1245	= 0.461	1.7 : 1 : 0.99
Na	= 0.1060	= 0.460	

Da es sich um Sicherung des Ausgangsmaterials handelte, ist die Einwirkung der Ammonsalze genauer verfolgt worden.

<sup>1</sup> Der Gehalt an Eisen ist bei den einzelnen Analysen nicht bestimmt worden; er ist als eine Verunreinigung zu betrachten, die in einzelnen Partien des Permutits verschieden reichlich auftritt. Hierdurch fällt der berechnete Gehalt an Aluminium meist etwas zu hoch aus und stellt sich das Äquivalentverhältnis Al zu den Basen höher als 1 : 1. Bei unseren Untersuchungen kommen ausschließlich die Beziehungen der einzelnen basischen Bestandteile zu einander in Frage.



Rohpermutit mit 10% Ammonnitratlösung behandelt:  
im Filtrat                      im Permutit

Analyse 4. g      äqu.	g      äqu.	
Na = 0.0900 = 0.391	NH <sub>4</sub> = 0.0600 = 0.333	
Ca = 0.0225 = 0.057		
Analyse 5.		
Na = 0.0924 = 0.401	NH <sub>4</sub> = 0.0621 = 0.340	SiO <sub>4</sub> : Al : Basen
Ca = 0.0219 = 0.056	Na = 0.0028 = 0.012	1.7 : 1 : 0.91
	Ca = 0.0013 = 0.007	
	Al = 0.1066 = 0.394	
	SiO <sub>4</sub> = 0.6364 = 0.692	
Analyse 6.	NH <sub>4</sub> = 0.0746 = 0.414	1.8 : 1 : 0.91
	Al = 0.1218 = 0.451	
	SiO <sub>4</sub> = 0.7600 = 0.826	

Methode: Bei den Versuchen wurden anfangs 1 bis 3 g, später stets 2 g Rohpermutit angewendet.

Der Permutit wurde körnig und von kleineren Bruchstücken befreit in unten verengte Glasröhren gefüllt; gegen Durchspülen sicherte die gewählte Korngröße; Einlegen einer Asbestschicht hat sich nicht bewährt. Die Glasröhre war durch Kautschukschlauch mit einem Hahn verschlossen und die Geschwindigkeit des Abflusses so reguliert, daß in der Stunde 50 ccm Flüssigkeit abliefen.

Nach dem Einfüllen des trockenen Permutits wurden einige Kubikzentimeter der zur Einwirkung bestimmten Flüssigkeit zugegeben und das Gemisch einige Stunden der Ruhe überlassen. Es geschah dies zur gleichmäßigen Durchfeuchtung des Permutits und um die Spannungen in den einzelnen Körnern aufzuheben. Die Flüssigkeit zum Durchtreten wurde in einem Kugeltrichter durch Kautschuk mit der Glasröhre verbunden, so daß ihr Ablauf gleichmäßig erfolgen konnte.

Bereits R. GANS hat diese Methode angewendet, sie hat sich bei unseren Arbeiten stets als zuverlässig erwiesen. Nur auf diesem Wege ist es möglich, mit angemessenem Aufwand von Zeit und Arbeit zu Endkörpern zu gelangen.

Die Analysen beziehen sich stets auf Endkörper.

## 2. Umwandlung von Natriumpermutit in Kaliumpermutit.

Zur Umwandlung von Natriumpermutit in die Kaliumverbindung wurde Rohpermutit mit 2 n.-NaCl-Lösung gereinigt und das gereinigte Produkt mit je 250 ccm, 750 ccm 2 n.-Kaliumchloridlösung, sowie mit 700 ccm 2 n.-Kaliumsulfatlösung behandelt. (Bei der Reinigung des Rohmaterials der Analyse 9 fand sich in

der ablaufenden Chlornatriumlösung ein Gehalt von 0.0624 g CaO auf 2 g Rohpermutit.)

Die Zusammensetzung der gebildeten Kaliumpermutite war:

auf 1 g Rohpermutit						
Analyse 7.	SiO <sub>4</sub>	Al	K	Na	Ca	
250 ccm 2n-KCl	0.6608	0.1156	0.0732	0.0378	0.0024	
Analyse 8.						
250 ccm 2n-KCl	0.6626	0.1060	0.1138	0.0142	0.0030	
Analyse 9.						
750 ccm 2n-KCl	0.7542	0.1257	0.1549	0.0045	—	
Analyse 10.						
700 ccm 2n-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.7863	0.1343	1.1651	0.0053	—	
in Äquivalenten						SiO <sub>4</sub> : Al : Alkali
Analyse 7.	0.718	0.428	0.187	0.164	0.012	1.6 : 1 : 0.84
Analyse 8.	0.720	0.392	0.291	0.061	0.015	1.8 : 1 : 0.93
Analyse 9.	0.819	0.465	0.397	0.019	—	1.7 : 1 : 0.89
Analyse 10.	0.854	0.497	0.423	0.023	—	1.7 : 1 : 0.89

Bei Analyse 7 trat nur ein unvollkommener Ersatz des Natriums durch Kalium ein, bei Analyse 8 war die Umwandlung stärker und bei Analyse 9 praktisch vollständig erreicht; zugleich war auch alles Calcium aus dem Permutit ausgeschieden. Die Einwirkung des Kaliumsulfats führte zu demselben Endkörper, wie die des Chlorids.

### 3. Umwandlung von Ammonpermutit in Kaliumpermutit.

Der Rohpermutit wurde durch Einwirken von 400 ccm 10%iger Ammonnitratlösung im Ammonpermutit übergeführt und dann mit 250 ccm 2 n.-KCl-Lösung behandelt. Die Analyse ergab:

Analyse 11.	auf 1 g Rohpermutit in äqu.	
SiO <sub>4</sub>	= 0.7378	0.801
Al	= 0.1038	0.384
NH <sub>4</sub>	= 0.0034	0.018
K	= 0.1499	0.384
		SiO <sub>4</sub> : Al : Alkali
		2.0 : 1 : 1

Durch Einwirkung von genügenden Mengen Salzlösungen der betreffenden Stoffe wurden Natrium-, Kalium- und Ammonpermutite durch Austausch der Basen im äquivalenten Verhältnis praktisch vollständig ineinander übergeführt.

### 4. Einfluß der Konzentration der Lösungen auf die Zusammensetzung der Endkörper.

Die Analysen 7 und 8 zeigen, daß bei den Permutiten vollständiger Basenaustausch erst nach Einwirkung reichlicher Mengen von Salzlösung erreicht wird. Es ist dies leicht verständlich, da



sich zwischen Bodenkörper und Salzlösung fortgesetzt Gleichgewichte ergeben müssen und ein Endzustand erst erreicht werden kann, wenn die Reaktionsprodukte dauernd aus der Lösung verschwinden, wie dies ja bei der Filtrationsmethode erzielt wird. Es war ohne weiteres wahrscheinlich, daß die Konzentration der Lösungen die Zusammensetzung der Endkörper nicht beeinflussen wird. Um dies sicher nachzuweisen, verwandten wir gemischte Salzlösungen, welche je gleiche äquivalente Mengen von Chlornatrium und Chlorammonium, aber in stark wechselnder Konzentration enthielten. Wir ließen so viel Lösung durchfließen, bis die Gesamtmenge der einwirkenden Salze in allen Fällen gleich war. Hiervon wurde nur bei den stark verdünnten Lösungen abgewichen, da die langsame Filtration so großer Mengen praktische Schwierigkeiten bietet. Die Analyse zeigt, daß auch hier die Zusammensetzung des Endkörpers erreicht wurde.

Angewendet wurden:

Analyse 12.	250 ccm	0.5	n-NaCl + 0.5	n-NH <sub>4</sub> Cl
Analyse 13.	500	„	0.25	n-NaCl + 0.25 n-NH <sub>4</sub> Cl
Analyse 14.	2500	„	0.05	n-NaCl + 0.05 n-NH <sub>4</sub> Cl
Analyse 15.	5000	„	0.005n	n-NaCl + 0.005n-NH <sub>4</sub> Cl

Die Zusammensetzung der Endkörper war folgende:

		auf 1 g Rohpermutit					
		SiO <sub>4</sub>	Al	Na	NH <sub>4</sub>		
Analyse 12.	250 ccm je 0.5 n	0.6582	0.1088	0.0280	0.0517		
Analyse 13.	500 „ je 0.25 n	0.7468	0.1239	0.0270	0.0514	(Ca = 0.0008)	
Analyse 14.	2500 „ je 0.05 n	—	—	—	0.0433		
Analyse 15.	5000 „ je 0.005n	0.7456	0.1242	0.0278	0.0495		

		in Äquivalenten			SiO <sub>4</sub> : Al : Basen	
Analyse 12.		0.715	0.403	0.121	0.287	1.7 : 1 : 1
Analyse 13.		0.811	0.458	0.117	0.285	1.7 : 1 : 0.88
Analyse 14.		—	—	—	0.240	
Analyse 15.		0.810	0.460	0.120	0.275	1.7 : 1 : 0.85

Es ist somit erwiesen, daß die Gesamtkonzentration der Lösungen auf den Austausch der Basen in Permutiten ohne Einfluß auf die Zusammensetzung des Endkörpers ist. Es ist dies der Charakter der Ionenreaktionen.

GÜNTER SCHULZE<sup>1</sup> hat bereits auf Grund elektrischer Messungen ausgesprochen, daß der Basenaustausch der Permutite auf Ionenreaktionen beruhe; es wird dies durch unsere Analysen bestätigt.

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 89 (1914), 168.

### 5. Verhalten der Na-, K-, $\text{NH}_4$ -permutite gegen Salzlösungen.

Die Erfahrung, daß die Alkalimetalle und Ammon in den Permutiten vollständig gegen einander austauschbar sind, lassen erwarten, daß die Endkörper bei Einwirkung von Salzlösungen gleich sind, auch wenn von verschieden zusammengesetzten Permutiten ausgegangen wird. Um dies experimentell zu bestätigen, sind folgende Analysen zusammengestellt:

a) Einwirkung von 2 n.-NaCl-Lösung auf Rohpermutit (Analyse 2) und auf Ammonpermutit (Analyse 3).

Analyse 2.	auf 1 g Rohpermutit	äqu.	$\text{SiO}_4$ : Al: Alkalimetall
400 ccm 2n-NaCl	$\text{SiO}_4$ .... 0.7756 ....	0.843	(Al = 1)
auf	Al ..... 0.1363 ....	0.504	1.6 : 1 : 0.90
Rohpermutit	Na ..... 0.1049 ....	0.456	
Analyse 3.	$\text{SiO}_4$ .... 0.7564 ....	0.822	
250 ccm 2n-NaCl	Al ..... 0.4245 ....	0.461	1.7 : 1 : 1
auf Ammonpermutit	Na ..... 0.1060 ....	0.460	

b) Einwirkung von Chlorkaliumlösung auf Natrium- und Ammonpermutit.

Analyse 9.	auf 1 g Rohpermutit	äqu.	$\text{SiO}_4$ : Al: Alkalimetall
750 ccm 2n-KCl	$\text{SiO}_4$ .... 0.7542 ....	0.819	(Al = 1)
auf	Al ..... 0.1257 ....	0.465	1.7 : 1 : 0.89
Natriumpermutit	K ..... 0.1549 ....	0.397	
	Na ..... 0.0045 ....	0.019	
Analyse 11.	$\text{SiO}_4$ .... 0.7378 ....	0.801	
250 ccm 2n-KCl	Al ..... 0.1038 ....	0.348	
auf	K ..... 0.1499 ....	0.384	2 : 1 : 1
Ammonpermutit	$\text{NH}_4$ ..... 0.0034 ....	0.018	

c) Einwirkung gleich zusammengesetzter gemischter Salzlösungen auf verschiedene Permutite.

1. Je 250 ccm Lösung von 0.5 n-NaCl + 0.5 n- $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf Ammon- und Natriumpermutit.

Analyse 16.	1 g Rohpermutit	äqu.	$\text{SiO}_4$ : Al: Alkalimetall
Ammonpermutit	$\text{SiO}_4$ .... 0.7208 ....	0.783	
	Al ..... 0.1215 ....	0.450	1.7 : 1 : 0.92
	Na ..... 0.0305 ....	0.132	
	$\text{NH}_4$ ..... 0.0516 ....	0.286	
Analyse 12.	$\text{SiO}_4$ .... 0.6582 ....	0.715	
Natriumpermutit	Al ..... 0.1088 ....	0.403	1.7 : 1 : 1
	Na ..... 0.0280 ....	0.121	
	$\text{NH}_4$ ..... 0.0517 ....	0.287	

2. Je 250 ccm Lösung von 0.75 n-NaCl + 0.25 n- $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf Ammon- und Natriumpermutit.

Analyse 17.	auf 1 g Rohpermutit	äqu.	$\text{SiO}_4$ : Al: Alkalimetall
Ammonpermutit	$\text{SiO}_4$ .... 0.7451 ....	0.809	
	Al ..... 0.1226 ....	0.454	1.7 : 1 : 0.87
	Na ..... 0.0288 ....	0.125	
	$\text{NH}_4$ ..... 0.0490 ....	0.272	



Analyse 18.	auf 1 g Rohpermutit	äqu.	SiO <sub>4</sub> : Al : Alkalimetall
	SiO <sub>4</sub> . . . . . 0.7269 . . . . . 0.790		
Natriumpermutit	Al . . . . . 0.1233 . . . . . 0.456		1.7 : 1 : 0.88
	Na . . . . . 0.0300 . . . . . 0.130		
	NH <sub>4</sub> . . . . . 0.0493 . . . . . 0.273		

3. Je 250 ccm Lösung von 0.25 n-NaCl + 0.75 n-NH<sub>4</sub>Cl auf Ammon- und Natriumpermutit.

Analyse 20.	auf 1 g Rohpermutit	äqu.	SiO <sub>4</sub> : Al : Alkalimetall
Ammonpermutit	SiO <sub>4</sub> . . . . . 0.7468 . . . . . 0.811		
	Al . . . . . 0.1201 . . . . . 0.444		1.8 : 1 : 0.95
	Na . . . . . 0.0097 . . . . . 0.042		
	NH <sub>4</sub> . . . . . 0.0687 . . . . . 0.381		
Analyse 19.	SiO <sub>4</sub> . . . . . 0.7578 . . . . . 0.823		
Natriumpermutit	Al . . . . . 0.1221 . . . . . 0.452		
	Na . . . . . 0.0098 . . . . . 0.046		1.8 : 1 : 0.94
	NH <sub>4</sub> . . . . . 0.0688 . . . . . 0.382		

4. Je 250 ccm Lösung von 0.95 n-NaCl + 0.05 n-NH<sub>4</sub>Cl auf Ammon- und Natriumpermutit.

Analyse 22.	auf 1 g Rohpermutit	äqu.	SiO <sub>4</sub> : Al : Alkalimetall
Ammonpermutit	SiO <sub>4</sub> . . . . . 0.6914 . . . . . 0.751		
	Al . . . . . 0.1195 . . . . . 0.442		
	Na . . . . . 0.0702 . . . . . 0.305		1.7 : 1 : 0.93
	NH <sub>4</sub> . . . . . 0.0196 . . . . . 0.108		
Analyse 21.	SiO <sub>4</sub> . . . . . 0.7067 . . . . . 0.768		
Natriumpermutit	Al . . . . . 0.1179 . . . . . 0.436		
	Na . . . . . 0.0649 . . . . . 0.282		1.7 : 1 : 0.88
	NH <sub>4</sub> . . . . . 0.0192 . . . . . 0.106		

In allen Fällen ist die Zusammensetzung der Endkörper unabhängig vom Ausgangsmaterial. Der Nachweis dieses Verhaltens vereinfachte die Untersuchung der Gleichgewichte in gemischten Lösungen wesentlich.

### 6. Einwirkung gemischter Salzlösungen auf Permutite.

Zur Feststellung der Zusammensetzung der Endkörper, welche sich bei den Permutiten durch Behandlung mit gemischten Salzlösungen bilden, wurden je 2 g Rohpermutit gereinigt bzw. in Ammon- oder Kaliumpermutit übergeführt. In der Regel wurden je 250 ccm Lösung zur Einwirkung benutzt.

Die Wahl der Konzentrationen der zur Verwendung kommenden Lösungen ist zum Teil durch außerhalb dieser Untersuchung liegende Umstände beeinflusst worden.

Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, ist die Zusammensetzung der als Grenzwerte in Betracht kommenden einheitlichen Permutite mit aufgeführt worden.

a) Einwirkung von gemischten Chlorkalium und Chlorammoniumlösungen auf Ammonpermutit (Übersicht).

Es wurden je 250 ccm Lösung auf 2 g Permutit einwirken gelassen. Der Gehalt der Lösungen betrug:

Analyse 11.	2n-KCl (Kaliumpermutit)
„ 27.	0.75n-KCl + 0.25n-NH <sub>4</sub> Cl
„ 28.	0.5 n-KCl + 0.5 n-NH <sub>4</sub> Cl
„ 43.	0.25n-KCl + 0.75n-NH <sub>4</sub> Cl
„ 29.	0.125n-KCl + 1.125n-NH <sub>4</sub> Cl (berechnet 0.1n-KCl : 0.9n-NH <sub>4</sub> Cl)
„ 42.	0.08 n-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.56n-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [berechnet als 0.12n-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.88n-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]
„ 30.	0.05n-KCl + 0.95 NH <sub>4</sub> Cl
„ 6.	— n-NH <sub>4</sub> Cl (Ammonpermutit).

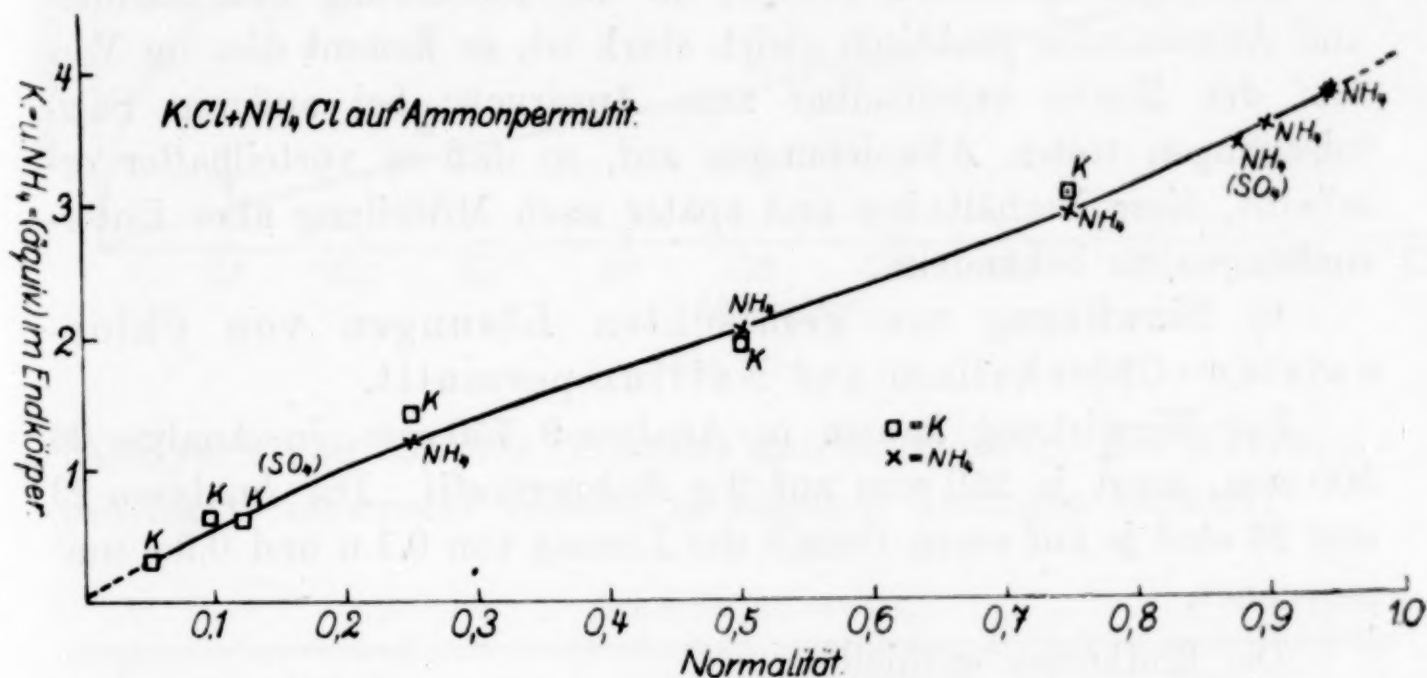


Fig. 1.

Die Endkörper erhielten:

Nr.	Lösung		auf 1 g Rohpermutit				äqu.			
	KCl	NH <sub>4</sub> Cl	SiO <sub>4</sub>	Al	K	NH <sub>4</sub>	SiO <sub>4</sub>	Al	K	NH <sub>4</sub>
11	2n	—	0.7378	0.1038	0.1499	0.0034	0.801	0.384	0.384	0.018
27	0.75n	0.25n	—	—	0.1201	0.0222	—	—	0.307	0.123
28	0.5n	0.5n	0.6482	0.1217	0.0760	0.0362	0.704	0.450	0.194	0.202
43	0.25n	0.75n	—	—	0.0557	0.0524	—	—	0.142	0.291
29	0.125n	1.125n	0.7415	0.1234	0.0241	0.0652	0.806	0.457	0.061	0.362
42	0.08n	0.56n	0.7780	0.1327	0.0241	0.0625	0.846	0.491	0.061	0.347
30	0.05n	0.95n	0.7366	0.1152	0.0128	0.0697	0.800	0.426	0.032	0.387
6	—	n-NH <sub>4</sub> Cl	0.7600	0.1218	—	0.0746	0.826	0.451	—	0.414

Das Äquivalentverhältnis SiO<sub>4</sub>:Al:Alk. stellt sich unter der Annahme, daß in Analyse 27 und 43 der Gehalt an Al = 0.1200 g auf 1 g Rohpermutit betragen hat:

Nr.	11	27	28	43	29	42	30	6
SiO <sub>4</sub>	2	—	1.5	—	1.7	1.7	1.8	1.7
Al	1	1	1	1	1	1	1	1
Alk.	1	0.97	0.88	0.97	0.92	0.83	0.98	0.91



Konzentrationen, welche die Normalität überschritten oder nicht erreichten, sind beim Eintrag in die Kurven so verrechnet worden, als ob die Gesamtkonzentration normal gewesen wäre (z. B.  $1.125\text{ n-NaCl} + 0.125\text{ n-NH}_4\text{Cl}$ ; Verhältnis 9:1 unter der Annahme, daß die Wirkung einer Lösung von  $0.9\text{ n-NaCl} + 0.1\text{ n-NH}_4\text{Cl}$  entspreche). Es ist dies zulässig, da die Versuche ergeben haben, daß die absolute Konzentration der Salzlösungen keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der Endkörper hat.

Die Einwirkung von Kalium und Ammon ist nahezu gleich, so daß eine Kurve für beide Bestandteile ihre Beziehungen hinreichend zum Ausdruck bringt; da die Ionisierung der Kalium- und Ammonsalze praktisch gleich stark ist, so kommt dies im Verlauf der Kurve unmittelbar zum Ausdruck; bei anderen Salzmischungen treten Abweichungen auf, so daß es vorteilhafter erscheint, diese Verhältnisse erst später nach Mitteilung aller Untersuchungen zu behandeln.

b) Einwirkung von gemischten Lösungen von Chlor-natrium-Chlorkalium auf Natriumpermutit.

Zur Einwirkung kamen in Analyse 9 750 ccm, in Analyse 26 500 ccm, sonst je 250 ccm auf 2 g Rohpermutit. Die Analysen 23 und 25 sind je auf einen Gehalt der Lösung von 0.1 n und 0.9 n umgerechnet.

Die Endkörper enthielten:

Nr.	Lösung		auf 1 g Rohpermutit				äqu.			
	KCl	NaCl	SiO <sub>4</sub>	Al	K	Na	SiO <sub>4</sub>	Al	K	Na
9	2n	—	0.7542	0.1257	0.1549	0.0045	0.819	0.465	0.397	0.019
23	1.125n + 0.125n } (ber. 0.9n + 0.1n)		0.7379	0.1245	0.1352	0.0125	0.802	0.461	0.346	0.054
44	0.75n + 0.25n		—	—	0.1354	0.0208	—	—	0.347	0.090
24	0.5n + 0.5n		0.6502	0.1098	0.1124	0.0090	0.706	0.406	0.288	0.039
24a	0.5n + 0.5n		0.7543	0.1243	0.0931	0.0328	0.820	0.460	0.238	0.142
45	0.25n + 0.75n		—	—	0.0630	0.0533	—	—	0.161	0.231
25	0.125n + 1.125n		0.7405	0.1211	0.0715	0.0514	0.804	0.448	0.183	0.223
26	0.05n + 0.95n		0.7447	0.1241	0.0555	0.0644	0.809	0.459	0.142	0.280
3	—	n-NaCl	0.7564	0.1245	—	0.1060	0.822	0.461	—	0.460

Das Äquivalentverhältnis der Analysen stellt sich für SiO<sub>4</sub>:Al:Alk. wie 1.7:1.

Nr.	9	23	44	24	24a	45	25	26	3
	0.89	0.86	0.99	0.80	0.83	0.88	0.90	0.91	0.99

<sup>1</sup> Eine Kontrollanalyse zu Nr. 24 ergab ein abweichendes Verhältnis = 0.336 äqu. K und 0.252 äqu. Na bei 0.460 äqu. Al und 0.820 äqu. SiO<sub>4</sub>, also 1 Al:1.28 Alk.

a) Einwirkung von Chlornatrium-Chorammonlösungen auf Permutite (Übersicht).

Die Menge der einwirkenden Flüssigkeit betrug je 250 ccm. Neben Chloriden kamen in einigen Fällen Nitrats zur Anwendung

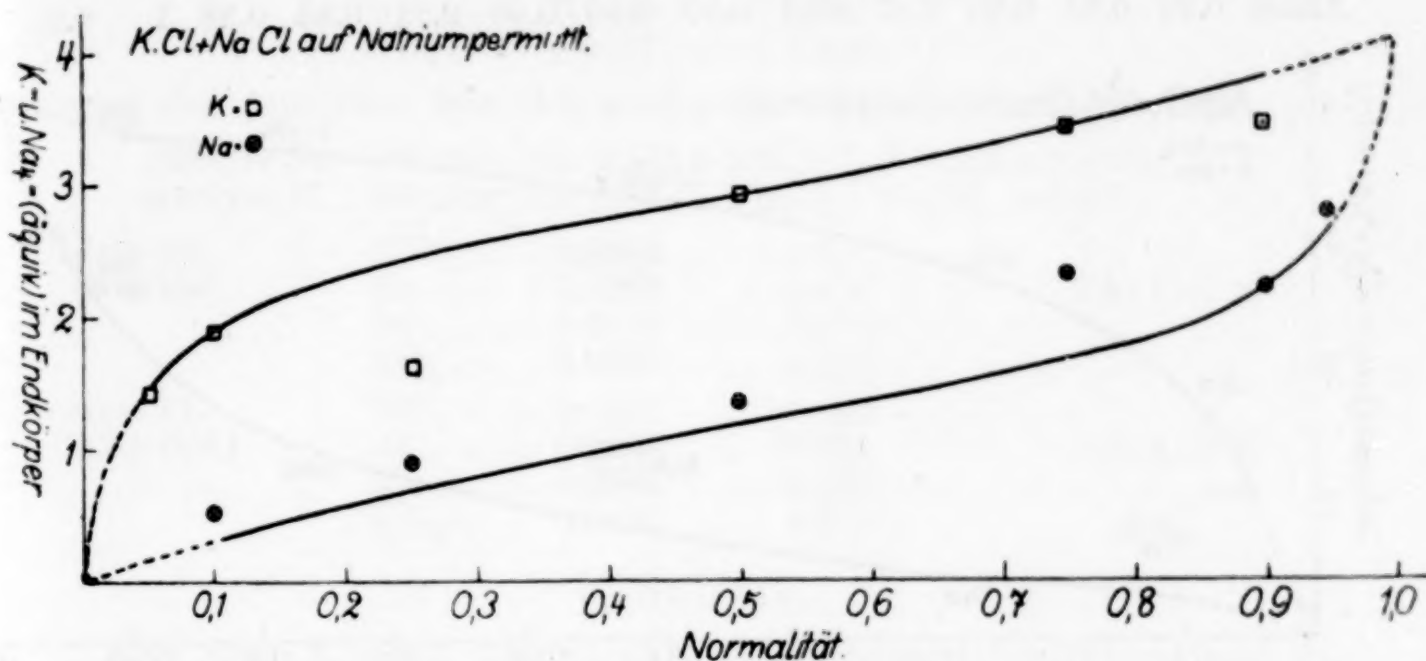


Fig. 2.

(Analyse 37, 38, 39). Als Permutite wurden Ammon- und Natriumpermutit verwendet und hierzu folgende Lösungen benutzt:

#### 1. Ammonpermutit.

Nr.	Gehalt		für 1 g Rohpermutit				äqu.			
	NaCl	NH <sub>4</sub> Cl	SiO <sub>4</sub>	Al	Na	NH <sub>4</sub>	SiO <sub>4</sub>	Al	Na	NH <sub>4</sub>
3	Natriumpermutit . . .		0.7564	0.1242	0.1060	—	0.822	0.461	0.460	—
22	0.95n + 0.05n . . .		0.6914	0.1195	0.0702	0.0196	0.751	0.442	0.305	0.108
38	1.17n + 0.1n . . . } (Nitrat, ber. zu 0.92 + 0.08)		0.7822	0.1306	0.0611	0.0312	0.850	0.483	0.265	0.173
17	0.75n + 0.25n . . .		0.7451	0.1226	0.0288	0.0490	0.809	0.454	0.125	0.272
16	0.5n + 0.5n (Chloride).		0.7208	0.1215	0.0305	0.0516	0.783	0.450	0.132	0.286
37	0.5n + 0.5n (Nitrate).		0.7846	0.1286	0.0303	0.0602	0.752	0.476	0.131	0.334
20	0.25n + 0.75n . . .		0.7468	0.1201	0.0097	0.0687	0.811	0.444	0.042	0.381
39	0.125n + 1.125n . . . } (Nitr., ber. 0.9 + 0.1) <sup>1</sup> }		0.7886	0.1281	0.0119	0.0686	0.857	0.479	0.077	0.381
6	Ammonpermutit . . .		0.7600	0.1218	—	0.0746	0.826	0.451	—	0.414

#### 2. Natriumpermutit.

21	0.95n + 0.05n . . .	0.7067	0.1179	0.0649	0.0192	0.768	0.436	0.282	0.106
18	0.75n + 0.25n . . .	0.7269	0.1233	0.0300	0.0493	0.790	0.456	0.130	0.273
12	0.5 n + 0.5 n . . .	0.6582	0.1088	0.0280	0.0517	0.715	0.403	0.121	0.287
19	0.25n + 0.75n . . .	0.7578	0.1221	0.0090	0.0688	0.823	0.452	0.041	0.382

<sup>1</sup> Eine Kontrollanalyse zu Nr. 39 mit 0.9n-NaCl + 0.9n-NH<sub>4</sub>Cl ergab für 1 g Rohpermutit 0.1186 Al; 0.0566 NH<sub>4</sub>; 0.0164 Na; äqu. Al = 0.439; NH<sub>4</sub> = 0.314; Na = 0.071.



Die Äquivalentverhältnisse der Endkörper für Kieselsäure, Aluminium und Alkalien (Al = 1) sind:

Nr.	3	22	38	17	16	37	20	19	6	21	18	12	19
SiO <sub>4</sub>	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.8	1.8	1.8	1.7	1.7	1.7	1.8
Al	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Alkali	0.99	0.93	0.90	0.87	0.92	0.97	0.95	0.96	0.91	0.88	0.88	1	0.93

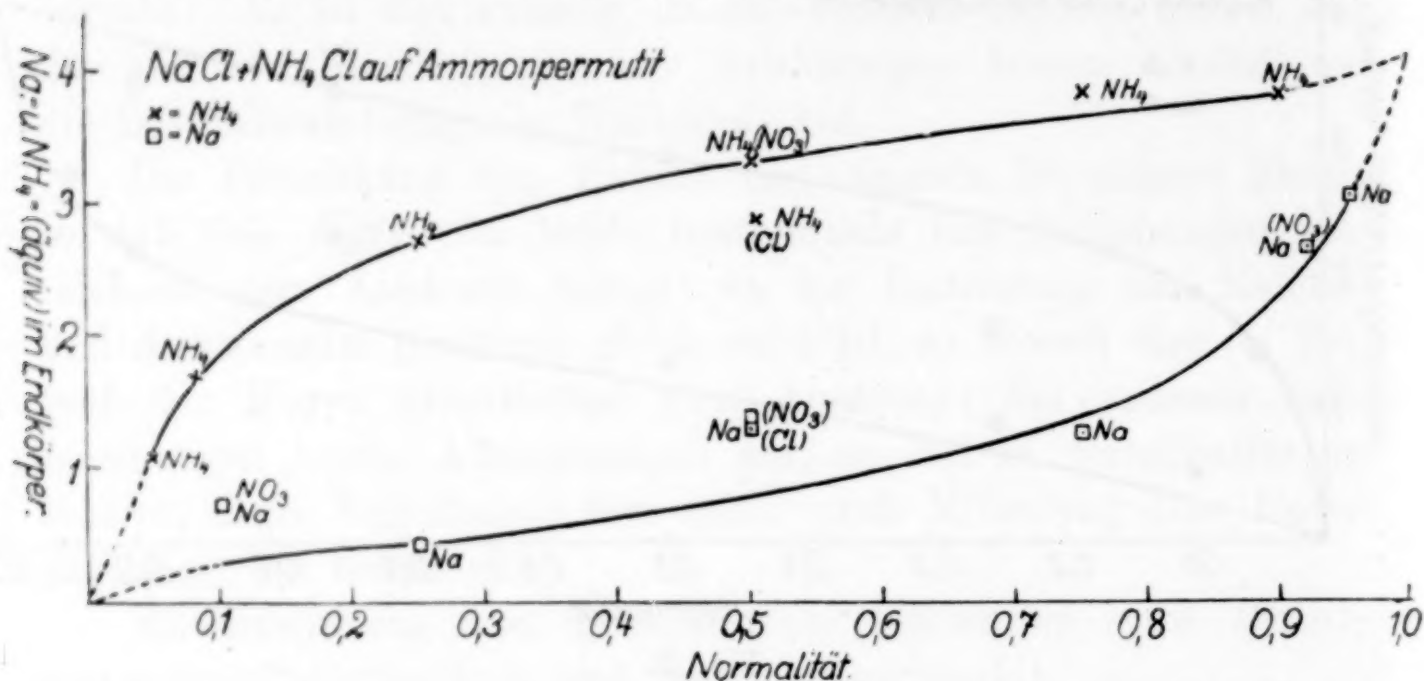


Fig. 3.

### 7. Einfluß der Anionen.

Der Einfluß der Anionen auf die Zusammensetzung der Permutite beim Behandeln mit Salzlösungen wurde für Chloride, Nitrate, Sulfate untersucht.

#### a) Nitrate und Chloride auf Ammonpermutit.

1. Ammonpermutit wurde mit je 250 ccm Lösung von gemischten Chloriden und gemischten Nitraten behandelt. Es enthielten:

Analyse 37	0.5 n-NaNO <sub>3</sub> + 0.5 n-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
„ 16	0.5 n-NaCl + 0.5 n-NH <sub>4</sub> Cl

Die Analysen der Endkörper ergaben:

Analyse	auf 1 g Rohpermutit	äqu.	SiO <sub>4</sub> : Al : Alkalimetall
0.5 n-NaNO <sub>3</sub>	SiO <sub>4</sub> .... 0.7846 ....	0.852	1.7 : 1 : 0.97
0.5 n-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Al ..... 0.1286 ....	0.476	
	Na ..... 0.0303 ....	0.131	
	NH <sub>4</sub> ..... 0.0602 ....	0.334	
Analyse 16.	SiO <sub>4</sub> .... 0.7208 ....	0.783	
0.5 n-NaCl	Al ..... 0.1215 ....	0.450	1.7 : 1 : 0.92
0.5 n-NH <sub>4</sub> Cl	Na ..... 0.0305 ....	0.132	
	NH <sub>4</sub> ..... 0.0516 ....	0.283	

Vergleichbar sind ferner die Ergebnisse folgender Einwirkungen:

Analyse 38.	250 ccm von 1.17 n-NaNO <sub>3</sub> + 0.1 n-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> auf Ammonpermutit.
Analyse 21.	250 ccm von 0.95 n-NaCl + 0.05 n-NH <sub>4</sub> Cl auf Natriumpermutit.

Analyse	auf 1 g Rohpermutit	äqa.	SiO <sub>4</sub> : Al : Alkalimetall
Analyse 38. Nitrate	SiO <sub>4</sub> .... 0.7822 ....	0.850	
	Al ..... 0.1306 ....	0.483	1.7 : 1 : 0.90
	Na ..... 0.0611 ....	0.265	
	NH <sub>4</sub> ..... 0.0312 ....	0.173	
Analyse 21. Chloride	SiO <sub>4</sub> .... 0.7067 ....	0.768	
	Al ..... 0.1179 ....	0.436	1.7 : 1 : 0.95
	Na ..... 0.0649 ....	0.282	
	NH <sub>4</sub> ..... 0.0192 ....	0.106	

ferner die Analysen von Ammonpermutiten behandelt mit:

Analyse 39. 400 ccm von 0.125 n-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + 0.125 n-NaNO<sub>3</sub>.

Analyse 17. 250 ccm von 0.75 n-NH<sub>4</sub>Cl + 0.25 n-NaCl.

Analyse 39. (Nitrate)	SiO <sub>4</sub> .... 0.7886 ....	0.857	
	Al ..... 0.1281 ....	0.479	1.8 : 1 : 0.96
	Na ..... 0.0179 ....	0.077	
	NH <sub>4</sub> ..... 0.0686 ....	0.381	
Analyse 17. (Chloride)	SiO <sub>4</sub> .... 0.7451 ....	0.809	
	Al ..... 0.1226 ....	0.454	1.7 : 1 : 0.87
	Na ..... 0.0288 ....	0.125	
	NH <sub>4</sub> ..... 0.0490 ....	0.272	

### b) Sulfate.

Um den Einfluß der Salze einer zweiwertigen Säure auf die Zusammensetzung der Endkörper der Permutite kennen zu lernen, wurden Natriumpermutit und Ammonpermutit mit Natrium- und Kaliumsulfatlösung behandelt.

#### 1. Natriumpermutit.

Analyse 40.	SiO <sub>4</sub> .... 0.7727 ....	0.839	
Ammonpermutit	Al ..... 0.1327 ....	0.491	1.7 : 1 : 0.92
mit	Na ..... 0.0939 ....	0.408	
500 ccm n-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> ..... 0.0087 ....	0.048	

Gereinigter Natriumpermutit nach Behandlung mit Natriumchlorid ergab: 0.456 äqu. (Analyse 2) und 0.460 äqu. (Analyse 3) Natrium

#### 2. Kaliumpermutit.

Analyse 10.	SiO <sub>4</sub> .... 0.7863 ....	0.854	
Natriumpermutit	Al ..... 0.1343 ....	0.497	
mit 700 ccm	K ..... 0.1651 ....	0.423	1.7 : 1 : 0.89
0.5 n-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung	Na ..... 0.0053 ....	0.023	
Analyse 9.	SiO <sub>4</sub> .... 0.7542 ....	0.819	
Natriumpermutit	Al ..... 0.1257 ....	0.465	
mit 750 ccm	K ..... 0.1549 ....	0.397	1.7 : 1 : 0.89
2 n-KCl-Lösung	Na ..... 0.0045 ....	0.019	

### 3. Gemischte Lösungen von Sulfaten:

Zum Vergleich der Einwirkung von Sulfaten können noch folgende Analysen herangezogen werden:

Ammonpermutit wurde behandelt mit:

Analyse 41.	500 ccm 0.06 n-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.56 n-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Analyse 42.	500 ccm 0.08 n-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.56 n-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Analyse 29.	250 ccm 1.15 n-NH <sub>4</sub> Cl + 0.125 n-KCl



Analyse 41.	auf 1 g Rohpermutit	äqu.	SiO <sub>4</sub> : Al : Alkalimetall
500 ccm von	SiO <sub>4</sub> ..... 0.7730	..... 0.840	
0.06 n-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Al ..... 0.1318	..... 0.488	1.7 : 1 : 0.83
0.56 n(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na ..... 0.0120	..... 0.052	
	NH <sub>4</sub> ..... 0.0639	..... 0.355	
Analyse 42.	SiO <sub>4</sub> ..... 0.7780	..... 0.846	
500 ccm von	Al ..... 0.1327	..... 0.491	
0.08 n-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K ..... 0.0241	..... 0.061	1.7 : 1 : 0.83
0.56 n(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> ..... 0.0625	..... 0.347	
Analyse 29.	SiO <sub>4</sub> ..... 0.7415	..... 0.806	
250 ccm von	Al ..... 0.1234	..... 0.457	
0.125 n-KCl	K ..... 0.0241	..... 0.061	1.7 : 1 : 0.92
1.13 n-NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> ..... 0.0652	..... 0.362	

Aus der Zusammenstellung ergibt sich in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von R. GANS<sup>1</sup>, daß die Anionen der Neutralsalze ohne Einfluß auf die Zusammensetzung der untersuchten Endkörper sind.

Die Analysen sind ziemlich umfassend und für manche Zwecke in reichlich großer Zahl ausgeführt worden; es geschah dies, um für die Vorgänge des Basenaustausches bei Silikaten sichere Grundlagen zu gewinnen.

Die Besprechung der Gleichgewichte zwischen den einwirkenden Kationen bei Einwirkung gemischter Lösungen auf Permutite erfolgt zweckmäßig erst nach Veröffentlichung des ganzen analytischen Materials.

Als feststehend kann angenommen werden:

1. Die Permutite tauschen unter der Einwirkung entsprechender Salzlösungen Alkalien und Ammon in äquivalenten Mengen aus.

2. Die Zusammensetzung der Endkörper beim Basenaustausch der Permutite ist von der Gesamtkonzentration der Lösungen unabhängig.

3. Der Austausch der Kationen erfolgt bei Neutralsalzen unabhängig und unbeeinflußt von den vorhandenen Anionen.

4. Der Austausch von Alkalien und Ammon bei den Permutiten beruht auf chemischen Vorgängen (Ionenreaktionen). Dasselbe ist für die in der Natur vorkommenden, Permutiten sich analog verhaltenden und analog zusammengesetzten Silikaten anzunehmen.

<sup>1</sup> Int. Mitt. f. Bodenkunde 3 (1913), 534.

*München, Universität: Kgl. forstl. Versuchsanstalt.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Januar 1916.



Fig. a.



Fig. b.

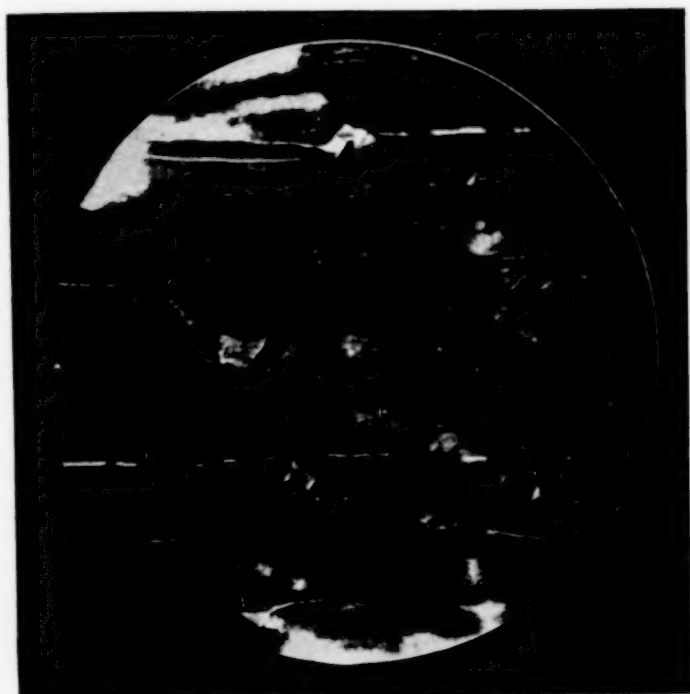


Fig. c.

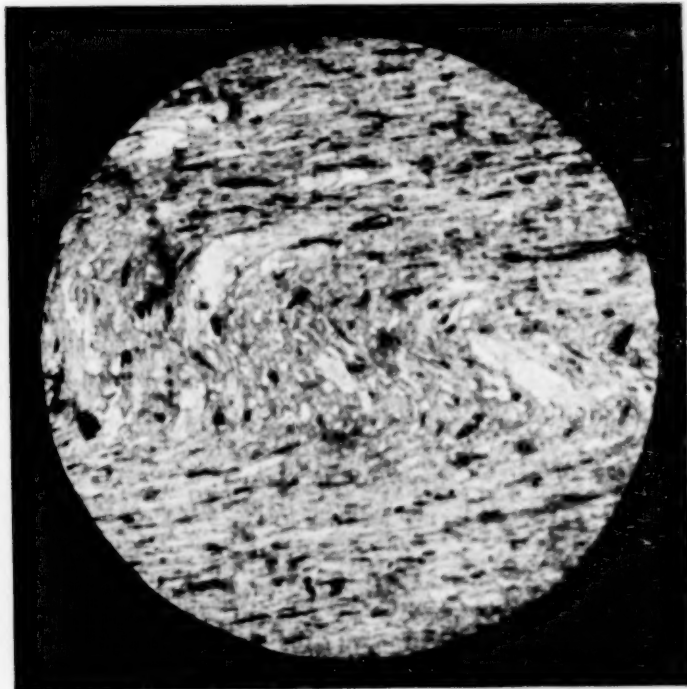


Fig. d.

### Erklärung zur Tafel.

Fig. a. Chloritoidschiefer des Gotthardmassives. Streckungshof von Quarz um die Chloritoidporphyroblasten. Etwa 17fache Vergrößerung, gewöhnliches Licht.

Fig. b. Chloritoidschiefer des Gotthardmassives. Streckungshöfe von Quarz und Chlorit um die Chloritoidporphyroblasten. Gestauchtes phyllitisches Grundgewebe. Etwa 17fache Vergrößerung, gewöhnliches Licht.

Fig. c. Chloritoidschiefer des Gotthardmassives. Streckungsrichtungen zwischen den Chloritoidporphyroblasten durch gröberes einschlußfreieres Grundgewebe gekennzeichnet. Etwa 11fache Vergrößerung, gewöhnliches Licht.

Fig. d. Magnetitführender Phyllit des Gotthardmassives. Gleitzone durch Falten und grobkristalline Struktur gekennzeichnet. Etwa 17fache Vergrößerung, gewöhnliches Licht.

P. NIGGLI.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig.